Über die Thiolyse von Phosphornitrildchlorid

Gabriele Kaess

1962

Über die Thiolyse von Phosphornitrilchlorid

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

vorgelegt

von

Gabriele Kaess

aus

München

1962

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. Max Schmidt
2. Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Egon Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 14.11.1962

Druck und Satz: Steinbauer u. Rau, München 2

Meinen lieben Eltern in Dankbarkeit gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545802_0043

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1960 bis Mai 1962 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Professor Dr. Max Schmidt angefertigt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Max Schmidt

danke ich an dieser Stelle sehr herzlich. Sein jederzeit gegebener wertvoller Rat sowie seine großzügige Unterstützung ließen die Durchführung dieser Arbeit zu einer besonderen Freude werden.

Gleichfalls herzlich danken möchte ich

Herrn Professor Dr.-Ing. Dr. h.c. Egon Wiberg

für die während meiner Studienzeit bereitgestellten Institutsmittel.

Inhaltsverzeichnis

Seite

A. Aufgabenstellung 1

B. Beschreibung der Ergebnisse 2

I. Einführung 2

1. Literatur und Allgemeines 2

2. Bereits vorliegende Versuche zur Thiolyse des $(PNCl_2)_3$ und ihre Ergebnisse 6

II. Umsetzung von $(PNCl_2)_3$ mit NaSH in alkoholischer Lösung 10

1. Darstellung von $(PNCl_2)_3$ 10

2. Darstellung von wasserfreiem NaSH 10

3. Umsetzung der Reaktionspartner bei Zimmertemperatur 10

III. Untersuchungen über das Verhalten von $(PNCl_2)_3$ gegenüber flüssigem H_2S 12

1. Versuche einer Umsetzung von $(PNCl_2)_3$ mit flüssigem H_2S 12

a) bei Zimmertemperatur 12

b) bei 60-70°C 13

c) bei 110-120°C 13

2. Versuche einer Umsetzung von $(PNCl_2)_3$ mit flüssigem H_2S unter Zusatz von wasserfreiem KSH 13

a) Darstellung von wasserfreiem KSH 13

b) Versuch einer Umsetzung bei Zimmertemperatur 14

c) Versuch einer Umsetzung bei 55°C 16

3. Zusammenfassung 17

IV. Untersuchungen über das Verhalten von $(PNCl_2)_3$ gegenüber $(C_2H_5)_3NH^+SH^-$ 18

1. Vorversuche 18

2. Versuch einer Umsetzung von $(PNCl_2)_3$ mit $(C_2H_5)_3NH^+SH^-$ 19

3. Zusammenfassung 20

V. Untersuchungen über das Verhalten von geschmolzenem $(PNCl_2)_3$ gegenüber NaSH 21

1. Vorversuche 21

2. Versuch einer Umsetzung von geschmolzenem $(PNCl_2)_3$ mit NaSH 21

3. Zusammenfassung 22

VI. Untersuchungen über das Verhalten von $(PNCl_2)_3$ gegenüber NaSH im Bombenrohr bei 200°C 23

Seite

VII. Untersuchungen über das Verhalten von $(PNCl_2)_3$ gegenüber NaSH in geeigneten Lösungsmitteln 26

1. Lösungsmittel Dimethylsulfoxyd 26

2. Versuch einer Umsetzung von $(PNCl_2)_3$ mit NaSH in Acetonitril . 27

a) Reinigung von Acetonitril 27

b) Lösungsversuche mit Acetonitril 28

c) Reaktionsverlauf und Ergebnis 28

3. Versuch einer Umsetzung von $(PNCl_2)_3$ mit NaSH in Diglyme . . . 30

a) Reinigung von Diglyme 30

b) Lösungsversuche mit Diglyme 30

c) Reaktionsverlauf und Ergebnis 30

bzw. 36

C. Beschreibung der Versuche 41

I. Umsetzung von $(PNCl_2)_3$ mit NaSH in alkoholischer Lösung 41

1. Darstellung von $(PNCl_2)_3$ 41

2. Darstellung von wasserfreiem NaSH 42

3. Umsetzung der Reaktionspartner bei Zimmertemperatur 43

II. Untersuchungen über das Verhalten von $(PNCl_2)_3$ gegenüber flüssigem H_2S 45

1. Versuche einer Umsetzung von $(PNCl_2)_3$ mit flüssigem H_2S 45

a) bei Zimmertemperatur 45

b) bei 60- 70°C 46

c) bei 110-120°C 47

2. Versuche einer Umsetzung von $(PNCl_2)_3$ mit flüssigem H_2S unter Zusatz von wasserfreiem KSH 48

a) Versuch einer Umsetzung bei Zimmertemperatur 48

b) Versuch einer Umsetzung bei 55°C 50

III. Untersuchungen über das Verhalten von $(PNCl_2)_3$ gegenüber $(C_2H_5)_3NH^+SH^-$ 51

IV. Untersuchungen über das Verhalten von geschmolzenem $(PNCl_2)_3$ gegenüber NaSH 53

1. Vorversuche 53

2. Versuch einer Umsetzung von geschmolzenem $(PNCl_2)_3$ mit NaSH 54

V. Untersuchungen über das Verhalten von $(PNCl_2)_3$ gegenüber NaSH im Bombenrohr bei 200°C 55

VI. Untersuchungen über das Verhalten von $(PNCl_2)_3$ gegenüber NaSH in geeigneten Lösungsmitteln 59

Seite

1. Lösungsmittel Dimethylsulfoxyd 59
2. Versuch einer Umsetzung von $(PNCl_2)_3$ mit NaSH in Acetonitril . 60
a) Reinigung von Acetonitril 60
b) Lösungsversuche mit Acetonitril 60
c) Reaktionsverlauf und Ergebnis 61
3. Versuch einer Umsetzung von $(PNCl_2)_3$ mit NaSH in Diglyme . . . 63
a) Reinigung von Diglyme 63
b) Lösungsversuche mit Diglyme 64
c) Reaktionsverlauf und Ergebnis 64
bzw. 72

D. Zusammenfassung 76

A. Aufgabenstellung

Während viele Reaktionen des trimeren Phosphornitrilchlorids bereits sehr gut bekannt sind, wie vor allem der Austausch der Halogenatome durch Hydroxylgruppen und Alkoxygruppen, weiß man merkwürdigerweise bis heute gar nichts über den Einfluß thiolysierender Agenzien auf Phosphornitrilhalogenide.

Entsprechend der zur Metaphosphimsäure führenden Hydrolyse sollte es möglich sein, die Halogenatome auch durch Hydrogensulfidgruppen zu ersetzen.

Es war der Zweck vorliegender Arbeit, Bedingungen auszuarbeiten, unter denen eine Thiolyse des trimeren Phosphornitrilchlorids möglich ist und den Ablauf dieser Thiolyse zu untersuchen. Im folgenden wird beschrieben, in welchem Umfange diese Aufgabe gelöst werden konnte.

B. Beschreibung der Ergebnisse

I. Einführung

1. Literatur und Allgemeines

Erste Beschreibungen über die Darstellung eines Phosphornitrilchlorids findet man bereits zu Beginn des 19.Jahrhunderts. Damals versuchten J. von LIEBIG und F.WÖHLER [1] die Amide der Phosphorsäure durch Umsetzung von Ammoniak oder Ammonchlorid mit Phosphorpentachlorid herzustellen. Dabei fanden sie jedoch nicht die erwarteten Amide, sondern ein Sublimat, dem F.WÖHLER die Formel $P_3N_3Cl_5$ gab. Einige Jahre später wurde dieses Ergebnis von C.GERHARDT [2] und A.LAURENT [3] berichtigt und die empirische Formel $PNCl_2$ als richtig gefordert. Weitere Untersuchungen von J.H.GLADSTONE und J.D. HOLMES [4] sowie H.WICHELHAUS [5], die sich um eine elegantere Darstellungsweise des Phosphornitrilchlorids bemühten, führten auf Grund von Dampfdichtebestimmungen zu dem Schluß, daß es sich bei dem von J.LIEBIG erhaltenen Produkt um $(PNCl_2)_3$ handelte. H.N.STOKES [6] erkannte als erster die Inhomogenität des Produktes. Er wies, wie später auch L.F.AUDRIETH, R.STEINMAN und A.D.TOY [7], nach, daß kein monomeres und dimeres Phosphornitrilchlorid existiert, wohl aber Homologe der allgemeinen Formel $(PNCl_2)_n$, wobei n die Werte 3-7 annehmen kann. Das Wichtigste dieser homologen Reihe ist das trimere Phosphornitrilchlorid, dessen ringförmige Struktur durch ein von L.O.BROCKWAY und W.M.BRIGHT [8] ausgeführtes Elektronenbeugungsspektrum bestätigt wurde. Das Spektrum zeigte, daß es sich beim trimeren Phosphornitrilchlorid um einen benzolähnlichen Ring handelt, der in abwechselnder Folge aus Stickstoff- und Phosphoratomen besteht, wobei der Abstand der beiden Atome 1.65 ± 0.03 Å beträgt. Die Chloratome sitzen paarweise an den Phosphoratomen, ihr Chlor-Phosphorabstand wurde mit 1.97 ± 0.03 Å gefunden. Auch die vier weiteren Homologen des Phosphornitrilchlorids weisen Ringstruktur auf, während ein existentes $(PNCl_2)_{11}$ ein Polymeres mit Kettenstruktur ist.

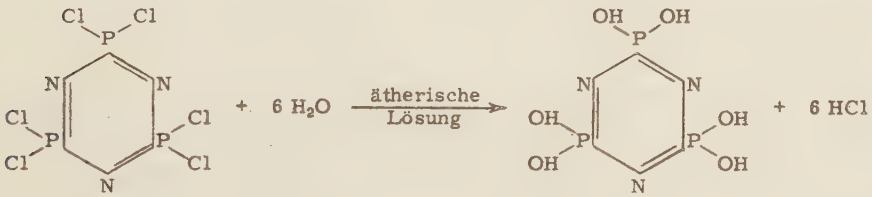
Das trimere Phosphornitrilchlorid kristallisiert in rhombischen Prismen, hat einen Schmelzpunkt von 114°C, einen Siedepunkt von 256°C und einen Sublimationspunkt von 100°C bei 1 Torr. Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln partiell löslich, vorzüglich löst es sich aber in Äther, Benzol, Toluol und Schwefelkohlenstoff. Von Wasser wird es hingegen nicht benetzt.

Trimeres Phosphornitrilchlorid sowie seine fünf anderen ringförmig gebauten Homologen können durch Erhitzen in Polyphosphornitrilchloride von hohem Molekulargewicht übergeführt werden, die wiederum durch Destillation bei noch höheren Temperaturen in ein Gemisch niedriger Homologen zurückverwandelt werden. Die Polymerisation für die ringförmigen Phosphornitrilchloride beginnt bei 250°C und verläuft augenblicklich bei 350°C. Die Depolymerisierung tritt bei Temperaturen oberhalb 350°C ein und vollzieht sich schnell bei beginnender Rotglut.

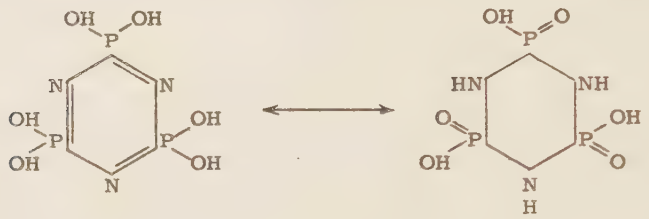
Der Formeltyp $(PNX_2)_n$, wobei X gleich Halogen bedeutet, weist darauf hin, daß die Phosphornitrilchloride die Stickstoffanalogen der Phosphorylhalogenide sind und wie diese den Charakter von Säurechloriden tragen, die vielerlei Reaktionen einzugehen vermögen. Das trimere Phosphornitrilchlorid hat sich dabei als das reaktionsfähigste erwiesen. Von ihm sind eine Reihe von Substitutionsreaktionen bekannt. Die sechs Chloratome des Moleküls werden dabei ganz oder teilweise durch andere Substituenten ersetzt.

Einige bekannte Substitutionsreaktionen sind die mit Phenolen, Acetessigester, Blausäure, Benzyläther und Halogenen, wie z.B. Fluor und Brom. Wichtig und wesentlich sind für die Art der folgenden Thiolyseversuche die Umsetzungen des trimeren Phosphornitrilchlorids mit Wasser in ätherischer Lösung, sowie mit Alkoholen und Aminen.

Obwohl das trimere Phosphornitrilchlorid von Wasser nicht benetzt wird, kann es unter geeigneten Bedingungen hydrolysiert werden; so gelangt man durch Schütteln einer ätherischen Lösung von trimerem Phosphornitrilchlorid mit Wasser über verschiedene partiell hydrolysierte, mehr oder weniger stabile Zwischenprodukte, wie etwa das gut kristallisierende, weiße $P_3N_3Cl_4(OH)_2$ zu der Hexametaphosphimsäure



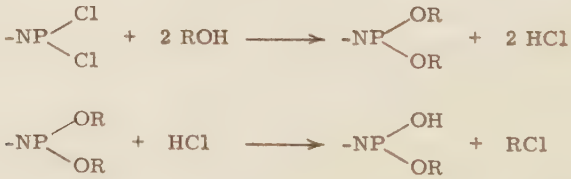
Die entstandene Metaphosphimsäure bildet ein tautomeres Gleichgewicht



und zerfällt durch weitere Hydrolyse bei 200-300°C über mehrere Zwischenstufen in Ammoniak und Phosphorsäure. Die Stickstoffatome des Sechsrings werden dabei schrittweise durch Sauerstoff ersetzt, bis schließlich der Ring gespalten wird. Die Endprodukte der Hydrolyse sind damit Salzsäure, Ammoniak und Phosphorsäure.

Eingehendere Betrachtungen und Versuche wurden auch über die Umsetzung von Phosphornitrilchloriden mit Alkoholen angestellt. So führt eine direkte Umsetzung von trimerem Phosphornitrilchlorid mit Methanol bzw. Äthanol bei einer Variation von Versuchsbedingungen jeweils immer zu $PN(OH)(OCH_3)$ bzw. $OP_2N_2(OC_2O_5)_2$, wobei die formelmäßigen Ausdrücke nur die empirische Zusammensetzung der gewonnenen Produkte angeben.

F.WISSEMANN [9] schildert diese Veresterungen in einer möglichen Dreistufenreaktion:



für ROH = Äthanol wird ein intermediär auftretender Halbester des trimeren Phosphornitrilchlorids formuliert, der als instabil angenommen wird und deshalb mit einem weiteren Halbester unter Abspaltung von Wasser in Reaktion tritt.

Nach L.F.AUDRIETH, R.STEINMANN und A.D.TOY, die diese Umsetzungen referieren, gibt es bis heute keinen völlig definierten Ester der Metaphosphimsäure. Wichtig für die kommenden Versuche ist die Tatsache, daß die Reaktionsgeschwindigkeit solcher Veresterungen sehr groß ist. Eine bekannte Substitutionsreaktion ist die Ammonolyse des trimeren Phosphornitrilchlorids. Sie führt bei Anwendung von gasförmigem Ammoniak zu partiell substituiertem Phosphornitrilchlorid. Setzt man Phosphornitrilchlorid mit flüssigem Ammoniak um, so erhält man ein vollständig substituiertes Produkt, das unter schärferen Bedingungen in ein Phosphim ähnliches $(PNNH)_x$ bzw. Phosphornitrid $(P_3N_5)_x$ übergeht.

Die Reaktionen mit primären und sekundären Aminen, wie z.B. mit Anilin und Piperidin, führten unter Ersatz aller Chloratome zu kristallinen Produkten:

$$(PNCl_2)_3 + 12\ C_6H_5NH_2 \longrightarrow [PN(HNC_6H_5)_2]_3 + 6\ C_6H_5NH{\cdot}HCl$$

bzw.

$$(PNCl_2)_3 + 12\ C_5H_{10}NH \longrightarrow [PN(NC_5H_{10})_2]_3 + 6\ C_5H_{10}NH{\cdot}HCl$$

Eine Ringaufspaltung tritt nachgewiesenerweise nicht ein.

Anders verlaufen die Reaktionen mit tertiären Aminen, wie H.SCHÄERKÖTTER [10] in einer älteren Doktorarbeit schreibt. So wird bei der Einwirkung von z.B. Tribenzylamin auf trimeres Phosphornitrilchlorid kein Chlor substituiert, sondern Tribenzylamin angelagert. Es entsteht eine kristalline Verbindung mit einem Schmelzpunkt von 210°C. Angesichts der Tatsache, daß auch das tetramere Phosphornitrilchlorid mit Tribenzylamin eine Additionsverbindung gleichen Schmelzpunktes bildet, ist man zu der Auffassung gelangt, daß in beiden Fällen ein einfaches, monomeres Addukt folgender Art vorliegt:

$$(PNCl_2)_3 + 6\ (C_6H_5CH_2)_3N \longrightarrow 3\ PNCl_2 \cdot 2\ (C_6H_5CH_2)_3N$$

$$(PNCl_2)_3 + 8\ (C_6H_5CH_2)_3N \longrightarrow 4\ PNCl_2 \cdot 2\ (C_6H_5CH_2)_3N$$

Auch diese Umsetzungen gehen alle sehr rasch und glatt vor sich. Eine neuere Arbeit von G.TESI und P.J.SLOTA [11] beschreibt die Umsetzung von Phosphornitrilchloriden mit Grignardverbindungen. Zur Reaktion gelangen Trisdimethylaminotrichlorphosphornitril mit Methylmagnesiumjodid in Äther, wobei ein Trismethyltrichlorphosphornitril erhalten wird.

Solche Substanzen, wie Trisdimethylaminotrichlorphosphornitril, werden in einem Aufsatz von M.BECKE-GOEHRING [12] erörtert und sind für den weiteren nukleophilen Angriff eines neuen Substituenten nicht geeignet. Die Dimethylaminogruppe übt einen negativierenden, mesomeren Effekt auf den α-ständigen Ringphosphor aus, was zu einer mesomeren Grenzstruktur führt, an der auch eine d_π p_π-Bindung maßgeblich beteiligt ist. Dadurch sind die d-Niveaus des Phosphors bereits beansprucht, die bei einem nukleophilen Angriff zur Erweiterung der Koordinationszahl des Phosphors im Übergangszustand dienen könnten. Die Dimethylaminogruppe hat außerdem wegen des Baken-Nathan-Effektes der beiden Methylgruppen am Stickstoff einen verstärkten mesomeren Effekt zur Folge. Ähnliche Überlegungen lassen sich mit dem Trismethyltrichlorphosphornitril anstellen.

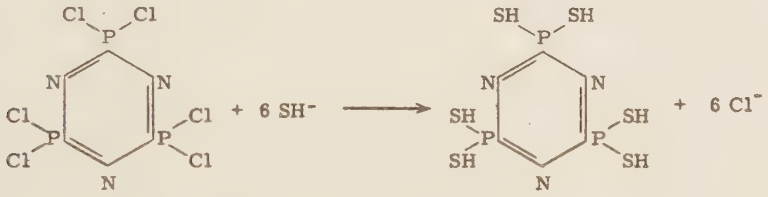
Weitere Reaktionsmöglichkeiten des trimeren Phosphornitrilchlorids ergeben sich aus einer amerikanischen PATENTSCHRIFT [13] sowie aus einer japanischen Veröffentlichung von SINZYNKA und DAIGAKU [14]. In beiden Arbeiten wird die Darstellung von Hexaalkylmerkaptophosphornitrilen beschrieben. Die Umsetzungen des trimeren Phosphornitrilchlorids geschehen mit einem Natriumsalz des Merkaptans, wobei sowohl abs. tertiärer Butylalkohol, als auch abs. Benzol zur Verwendung gelangen. Die erhaltenen Hexaalkylmerkaptophosphornitrile sind in jedem Falle mehr oder weniger stark verunreinigte Substanzen. Ein reines Hexaalkylmerkaptophosphornitril konnte demnach bis heute noch nicht isoliert werden.

2. Bereits vorliegende Versuche zur Thiolyse des trimeren Phosphornitrilchlorids und ihre Ergebnisse

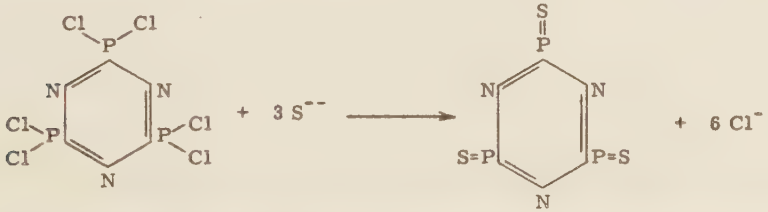
Die Betrachtung des Verwandtschaftsverhältnisses von Wasser und Schwefelwasserstoff - beides sind Hydride einerseits von Sauerstoff, andererseits von Schwefel - deutet darauf hin, daß eine der Hydrolyse analoge Thiolyse des Phosphornitrilchlorids möglich sein müßte. Diese Annahme wird durch die Tatsache unterstützt, daß die Hydrogensulfidgruppe ein gegenüber der Hydroxylgruppe stärker nukleophiles Agenz darstellt und somit ein Angriff im Sinne einer SN_2-Reaktion auf ein oder mehrere Ringphosphoratome durchaus denkbar wird. Dem gegenüber steht allerdings eine andere Überlegung. Vergleicht man die Elektronegativitäten von Sauerstoff und Schwefel mit 3.5 bzw. 2.5 Paulingeinheiten, so findet man einen wesentlichen Unterschied zwischen beiden. Dasselbe Bild ergibt sich bei der Betrachtung der Bildungswärmen der einzelnen Bindungen. So ist die Bildungswärme bei einer möglichen P-S-Bindung mit 55 kcal/Mol ge-

ringer als bei einer P-O-Bindung mit 84 kcal/Mol, geringer auch als eine P-Cl-Bindung mit 77 kcal/Mol. Welcher Effekt im wesentlichen für die Thiolyse des trimeren Phosphornitrilchlorids entscheidend ist, wird sich aus einer Reihe von Versuchen, bzw. aus der Untersuchung der entstandenen Reaktionsprodukte deuten lassen.

Die für eine Umsetzung des Phosphornitrilchlorids in Frage kommenden thiolysierenden Agenzien sind hauptsächlich Verbindungen mit der Anionengruppe SH^- und S^{--}, die die Chloratome entweder ganz oder teilweise substituieren sollen. In Analogie zur Hydrolyse des Phosphornitrilchlorids, die bereits im Literaturteil beschrieben wurde, können somit formal eine Reihe möglicher Umsetzungen angegeben werden.
z.B.



Entsprechend eine Reaktion mit Sulfiden



Findet eine unvollständige Thiolyse statt, so müßte z.B. folgendermaßen formuliert werden:

$$(PNCl_2)_3 + 2\ SH^- \longrightarrow P_3N_3(SH)_2Cl_4 + 2\ Cl^-$$

bzw.

$$(PNCl_2)_3 + S^{--} \longrightarrow P_3N_3SCl_4 + 2\ Cl^-$$

Zu diesem Thema wurden bereits in unserem Arbeitskreis von E.Schmidt-Burgk eine Anzahl von Versuchen durchgeführt.

a) Versuche einer Umsetzung von trimerem Phosphornitrilchlorid mit gasförmigem Schwefelwasserstoff:

In Analogie einer Darstellung der Metaphosphimsäure aus Phosphornitrilchlorid in ätherischer Lösung und Wasser wurden Versuche unternommen, die Hexathiometaphosphimsäure zu bilden, indem man in eine ätherische Lösung von trimerem Phosphornitrilchlorid gasförmigen Schwefelwasserstoff einleitete. Eine Umsetzung ließ sich weder bei Raumtemperatur noch bei der Siedetemperatur des Diäthyläthers von 34°C durchführen. Des weiteren wurde trimeres Phosphornitrilchlorid in Butyläther gelöst und in die Lösung, die ständig am Rückfluß kochte, zwei Tage lang trockener Schwefelwasserstoff eingeleitet. Auch in diesem Versuch konnte das trimere Phosphornitrilchlorid nicht mit dem Schwefelwasserstoff zur Reaktion gebracht werden.

b) Versuche einer Umsetzung von trimerem Phosphornitrilchlorid mit flüssigem Schwefelwasserstoff:

Da eine Umsetzung auch bei Temperatursteigerung nicht erfolgte, bezweckte man, durch eine hohe Schwefelwasserstoffkonzentration eine Reaktion zu erreichen. Dies wurde so gehandhabt, daß man bei einer Temperatur von -78 bis -63°C Phosphornitrilchlorid in flüssigem Schwefelwasserstoff zu lösen versuchte. Die Untersuchung nach Beendigung des Versuches zeigte, daß keine Reaktion zwischen den beiden Partnern stattgefunden hatte.

Eine Umsetzung von trimerem Phosphornitrilchlorid mit Schwefelwasserstoff war also weder mit gasförmigem Schwefelwasserstoff bei höheren Temperaturen, noch mit flüssigem Schwefelwasserstoff möglich.

c) Versuche einer Umsetzung von trimerem Phosphornitrilchlorid mit gasförmigem Schwefelwasserstoff unter Zusatz basischer Substanzen:

Aus den beschriebenen Versuchen ergab sich, daß das Gleichgewicht der Reaktion

$$(PNCl_2)_3 + 6\ H_2S \rightleftharpoons [PN(SH)_2]_3 + 6\ HCl$$

völlig auf der linken Seite liegen mußte. Man erhoffte sich daher durch den Zusatz basischer Substanzen, wie Ammoniak, Pyridin oder Triäthylamin, eine Verlagerung des Gleichgewichts unter Bildung eines Thiolyseproduktes, sowie eines Salzes folgender Art: Base·HCl. Die Umsetzungen von trimerem Phosphornitrilchlorid mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart dieser Stoffe wurden jedoch durch die Reaktionsfreudigkeit, die alle basischen Substanzen gegenüber Phosphor-

nitrilchloriden haben, verhindert. Die sich bildenden Produkte ließen sich mit Schwefelwasserstoff nicht mehr in Reaktion bringen. Sie waren teilweise monomerer Struktur und nicht weiter positiv verwendbar.

d) Versuche einer Umsetzung von trimerem Phosphornitrilchlorid mit Natriumhydrogensulfid in verschiedenen Lösungsmitteln:

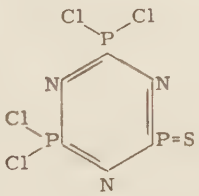
Die Darstellung eines Thiolyseproduktes sollte unter Bildung von Kochsalz ermöglicht werden.

z.B. $(PNCl_2)_3 + 6\ NaSH \xrightarrow{\text{Lösungsmittel}} [PN(SH)_2]_3 + 6\ NaCl$

Als erstes Lösungsmittel wurde Petroläther verwendet, in dem zwar trimeres Phosphornitrilchlorid gut löslich ist, Natriumhydrogensulfid hingegen unlöslich. Eine Umsetzung fand bei diesem Versuch nicht statt.

Da das einzige Lösungsmittel für Natriumhydrogensulfid abs. Äthanol ist, versuchte man, trimeres Phosphornitrilchlorid und Natriumhydrogensulfid in alkoholischer Lösung miteinander zur Reaktion zu bringen. Diese Versuche wurden bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, wobei um 40°C vorwiegend die schnell und glatt verlaufende Veresterung des Phosphornitrilchlorids eintrat.

Arbeitete man bei Zimmertemperatur und filtrierte man sofort den bei der Umsetzung entstandenen Niederschlag ab, so erhielt man aus der alkoholischen Lösung nach Angabe von E.Schmidt-Burgk zu ca. 80% eine Verbindung mit der von ihr aufgestellten Strukturformel:



Die erste Aufgabe bestand somit in dem Versuch, dieses Thiolyseprodukt gemäß den vorliegenden Angaben darzustellen und eingehend zu untersuchen.

II. Umsetzung von trimerem Phosphornitrilchlorid mit wasserfreiem Natriumhydrogensulfid in alkoholischer Lösung

1. Darstellung von Phosphornitrilchlorid

Phosphornitrilchlorid wurde nach der von Stokes erstmals durchgeführten und von L.F.AUDRIETH, R.STEINMAN und A.D.TOY [7] ausgearbeiteten und verbesserten Methode dargestellt. Die Bildung des Produktes erfolgte in einer Festkörperreaktion nach der Gleichung:

$$3\ PCl_5 + 3\ NH_4Cl \longrightarrow (PNCl_2)_3 + 12\ HCl \qquad (1)$$

Die mitentstandene tetramere Form und die polyhomologen Verbindungen wurden durch Ausschütteln mit Petroläther bzw. durch Vakuumdestillation getrennt. Die Reinheit des Präparates wurde durch eine Schmelzpunktbestimmung und eine quantitative Analyse sichergestellt. Die Ausbeuten mehrerer Versuche waren durchwegs sehr gering, konnten jedoch nach einigen Änderungen in der Durchführung etwas verbessert werden (Versuch 1a).

2. Darstellung von wasserfreiem Natriumhydrogensulfid

Wasserfreies Natriumhydrogensulfid wurde nach der von W.TEICHERT und W.KLEMM [15] ausgearbeiteten Methode aus Natriumalkoholat und Schwefelwasserstoff dargestellt, wobei das Alkoholat nach der Gleichung

$$C_2H_5ONa + H_2S \longrightarrow NaHS + C_2H_5OH \qquad (2)$$

quantitativ in Natriumhydrogensulfid und Alkohol gespalten wurde (Versuch 1b).

3. Umsetzung der Reaktionspartner bei Zimmertemperatur

Entsprechend den Angaben wurde trimeres Phosphornitrilchlorid in eine alkoholische Lösung von Natriumhydrogensulfid gegeben. Der augenblicklich ausfallende Niederschlag wurde sofort abfiltriert, das Filtrat mit Cadmiumkarbonat versetzt, um das nicht umgesetzte Hydrogensulfid zu binden. Der erhaltene Rückstand war, nachdem der Alkohol abgezogen worden war, zum größten Teil ätherlöslich und ließ sich als weißes Pulver trocknen (Versuch 1c). Soweit stimmten die Ergebnisse der Nacharbeit mit den Angaben überein, bei dem Vergleich der quantitativen

Analysen jedoch gab es eine erhebliche Abweichung. E.Schmidt-Burgk stellte ein Verhältnis von S : P : Cl = 1 : 3 : 4 auf, das Verhältnis des Produktes der Nacharbeit betrug S : P : Cl = 1 : 5.4 : 8.

Unterschiede konnten auch in den Eigenschaften beider Produkte festgestellt werden: laut Angabe war das Thiolyseprodukt in Wasser unlöslich, ja sogar beim Kochen mit mäßig konzentrierten Säuren war die Substanz nicht löslich. Die Nacharbeit hingegen stellte fest, daß das erhaltene Produkt bis auf eine stärkere Trübung löslich war; beim Kochen erhielt man eine wasserklare Lösung. Das Verhalten gegenüber Äther und Nitrobenzol wurde beschrieben als "mäßig löslich". Dem stand gegenüber gute Löslichkeit in Äther bei ganz schwacher Trübung und Unlöslichkeit in absolutem Benzol (Versuch 2).

Da die Nacharbeit die Ergebnisse von E.Schmidt-Burgk nicht bestätigen konnte, wurden anschließend weitere Untersuchungen über die Möglichkeit einer Thiolyse des Phosphornitrilchlorids durchgeführt.

III. Untersuchungen über das Verhalten von trimerem Phosphornitrilchlorid gegenüber flüssigem Schwefelwasserstoff

1. Versuch einer Umsetzung von trimerem Phosphornitrilchlorid mit flüssigem Schwefelwasserstoff

Da schon einige Versuche mit flüssigem Schwefelwasserstoff gemacht worden waren, wurde in den folgenden Versuchen eine Änderung der Zustandsbedingungen angestrebt. Ein vielatmosphäriger Druck, wie er nach Einschluß von flüssigem Schwefelwasserstoff im Bombenrohr im Temperaturbereich von 20 bis 120°C auftritt, sollten die Thiolyse von Phosphornitrilchlorid gemäß folgender Gleichung herbeiführen:

$$(PNCl_2)_3 + 6\ H_2S \longrightarrow [PN(HS)_2]_3 + 6\ HCl \qquad (1)$$

a) Erwärmung auf Zimmertemperatur

Dazu wurde das aus dem Kippschen Apparat entströmende, sorgfältig getrocknete Gas über eine Vorkondensierfalle in ein Bombenrohr einkondensiert und dann das trimere Phosphornitrilchlorid hinzugefügt (Versuch 3). Der Schwefelwasserstoff lag im sechsfachen Überschuß vor, entsprechend einem Molverhältnis $H_2S : (PNCl_2)_3 = 36 : 1$. Der Versuch wurde unter Stickstoff durchgeführt und das Bombenrohr im Kältebad bei -78°C zugeschmolzen. Das Phosphornitrilchlorid lag unverändert am Boden des Gefäßes, es löste sich also nicht; darüber stand der flüssige Schwefelwasserstoff. Hatte sich jedoch das zugeschmolzene Rohr auf Zimmertemperatur erwärmt, - bei einem Innendruck von 17-18 Atmosphären - so war alles Phosphornitrilchlorid vom flüssigen Schwefelwasserstoff gelöst worden. Nach Abkühlen des Rohres auf tiefe Temperaturen vor dem Öffnen fiel alsbald eine weiße Substanz aus, die auch nach Abzug des Schwefelwasserstoffs zurückblieb. Sie erwies sich nach Lösungsversuchen in Wasser und Äther, nach qualitativen Untersuchungen sowie nach einer Schmelzpunktbestimmung als trimeres Phosphornitrilchlorid. Bestätigt wurde dieses Ergebnis durch die Tatsache, daß die Natronlauge, durch die die gasförmigen Verbindungen nach dem Öffnen des Rohres geleitet wurden, kein Chlorid enthielt, das bei einer eventuellen Umsetzung vorhanden sein müßte.

Unter genau denselben Bedingungen wurde ein weiterer Versuch angestellt (Versuch 4), nur stand das Rohr nicht vier Tage, sondern zweieinhalb Monate. Das Ergebnis entsprach jedoch auch hier völlig dem des vorhergehenden Versuches.

b) Erwärmung auf 60-70°C

Da bei Erwärmung auf Zimmertemperatur keine Umsetzung im Sinne einer Thiolyse zu verzeichnen war, wurde ein weiterer Bombenrohrversuch unternommen (Versuch 5). Zum Unterschied von den vorhergehenden zwei Versuchen wurde diesmal trimeres Phosphornitrilchlorid vorgegeben, das Rohr mit Stickstoff gefüllt und dann erst Schwefelwasserstoff einkondensiert. Diese Maßnahme wurde getroffen, um die Berührung der Reaktionsteilnehmer mit Luftsauerstoff noch weiter einzuschränken. Außerdem wurde es in einem Stahlmantel sieben Tage auf 60-70°C erwärmt, wobei der Schwefelwasserstoff im Bombenrohr einen Druck von etwa 48 Atmosphären hatte. Doch auch unter diesem Druck kam kein positives Ergebnis zustande. Es konnte wiederum in der alkalischen Lösung, in die das abdestillierende Gas strömte, kein Chlorid nachgewiesen werden. Wie die Untersuchungen ergaben, war der Rückstand reines trimeres Phosphornitrilchlorid.

c) Erwärmung auf 110-120°C

Durch die Anfertigung eines Spezialbombenrohres war es möglich, einen letzten Versuch dieser Art durchzuführen (Versuch 6). Dazu wurde das Rohr wie in Versuch 5 gefüllt und zugeschmolzen, diesmal jedoch auf etwa 120°C erhitzt, wobei der Schwefelwasserstoff im Bombenrohr einen Druck von 90-100 Atmosphären hatte. Doch auch jetzt konnte keine Thiolyse des trimeren Phosphornitrilchlorids erzwungen werden.

Trimeres Phosphornitrilchlorid reagierte also mit flüssigem Schwefelwasserstoff weder bei -78°C (E. Schmidt-Burgk), noch bei Erwärmung auf höhere Temperaturen in Verbindung mit einer Druckerhöhung.

2. Versuch einer Umsetzung von trimerem Phosphornitrilchlorid mit flüssigem Schwefelwasserstoff unter Zusatz von wasserfreiem Kaliumhydrogensulfid

Da zwischen Phosphornitrilchlorid und Schwefelwasserstoff durch Änderung der Zustandsbedingungen keine Umsetzung erzielt werden konnte, wurden weitere Versuche unter Zusatz von Kaliumhydrogensulfid durchgeführt.

a) Darstellung von wasserfreiem Kaliumhydrogensulfid

Wasserfreies Kaliumhydrogensulfid wurde völlig analog dem Natriumhydrogensulfid nach der bereits beschriebenen Methode von W.Teichert und W.Klemm

(siehe Seite 10) dargestellt, wobei in diesem Falle Kaliumalkoholat mit Schwefelwasserstoff entsprechend der Gleichung

$$C_2H_5OK + H_2S \longrightarrow KHS + C_2H_5OH \qquad (2)$$

zu Kaliumhydrogensulfid und Alkohol umgesetzt wurde.

b) Versuch einer Umsetzung bei Zimmertemperatur

Einen weiteren Bombenrohrversuch zu unternehmen, veranlaßte das Buch von G.JANDER über "Wasserähnliche Lösungsmittel". Darin heißt es: "Die geringe Dissoziation des reinen flüssigen Schwefelwasserstoffs

$$2\ H_2S \rightleftharpoons H{\cdot}H_2S^+ + SH^- \rightleftharpoons H_3S^+ + HS^- \qquad (3)$$

läßt den Ablauf von zahlreichen neutralisationsanalogen Umsetzungen zwischen solchen Stoffen erwarten, welche in ihm gelöst oder suspendiert, einerseits die lösungsmitteleigenen positiven Wasserstoffionen oder andererseits die lösungsmitteleigenen negativen Hydrogensulfidionen abzuspalten vermögen". Nachdem sich Phosphornitrilchlorid in flüssigem Schwefelwasserstoff bei Zimmertemperatur löst, ist es vielleicht unter bestimmten Umständen in der Lage, diese Abspaltung zu bewirken. Kaliumhydrogensulfid wurde, obwohl es sich wie Kaliumsulfid, Natriumhydrogensulfid und Natriumsulfid nicht in flüssigem Schwefelwasserstoff löst, aus folgendem Grunde zugegeben: das unter dem Gesichtswinkel des obigen Dissoziationsschemas "basenanaloge" (nach G.Jander) Kaliumhydrogensulfid wäre nämlich in der Lage, sich mit dem gemäß der Gleichung

$$(PNCl_2)_3 + 6\ H_2S \rightleftharpoons [PN(HS)_2]_3 + 6\ HCl \qquad (4)$$

zu erwartenden Chlorwasserstoffgas umzusetzen:

$$KHS + HCl \longrightarrow KCl + H_2S \qquad (5)$$

Das Kaliumchlorid, das in flüssigem Schwefelwasserstoff unlöslich ist, fällt aus; das Gleichgewicht der Gleichung (4), das normalerweise ganz auf der linken Seite liegt, könnte demnach nach rechts im Sinne einer Thiolyse des Phosphornitrilchlorids verschoben werden.

aa) Reaktionsverlauf, Trennung der Reaktionsteilnehmer

Dazu wurde im Bombenrohr unter Stickstoffatmosphäre trimeres Phosphornitrilchlorid und Kaliumhydrogensulfid im Molverhältnis 1 : 4 vorgegeben und Schwefelwasserstoff - wie bekannt - einkondensiert (Versuch 7). Nachdem das Rohr zugeschmolzen worden war, wurde es auf Zimmertemperatur erwärmt; dabei löste sich das ganze Phosphornitrilchlorid, während Kaliumhydrogensulfid am Boden des Gefäßes lag. Zum Öffnen wurde das Rohr auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt, wobei die festen Bestandteile am Boden des Gefäßes durch ausfallendes Phosphornitrilchlorid merklich zunahmen.

Zur Aufarbeitung des Bombenrohrs mußte nun ein Weg gefunden werden, die Reaktionsteilnehmer und die eventuellen Reaktionsprodukte gut und vollständig zu trennen, um einwandfreie analytische Nachweise anzustellen. Eingesetzt wurden trimeres Phosphornitrilchlorid und Kaliumhydrogensulfid; da der Schwefelwasserstoff ohne weiteres abgezogen werden konnte, kamen als Reaktionsprodukte eine Verbindung der Summenformel $P_3N_3(HS)_6$ oder ähnliche und Kaliumchlorid in Frage. Da Kaliumhydrogensulfid, Kaliumchlorid und, wenn man die Annahme macht, auch das Thiolyseprodukt ätherunlöslich sind, würde eine sorgfältige Extraktion des trimeren Phosphornitrilchlorids aus dem Reaktionsgemisch mit absolutem Äther die günstigste Möglichkeit darstellen, neben Schwefelwasserstoff einen weiteren Reaktionsteilnehmer völlig zu entfernen. Könnte im Rückstand dann Phosphor und Stickstoff positiv nachgewiesen werden, so wäre das ein Hinweis auf eine Thiolyse. Wäre umgekehrt das Thiolyseprodukt neben dem Phosphornitrilchlorid ebenfalls ätherlöslich, so würde der analytische Nachweis des Schwefels im Ätherlöslichen einen Hinweis auf eine mögliche Umsetzung darstellen. Aus diesem Grunde wurde hier, wie in allen weiteren Versuchen, der Schwefelwasserstoff abgezogen, das Reaktionsgemisch unter Stickstoff in eine Extraktionshülse überführt und in einer Soxhletapparatur mit absolutem Äther vom Ätherunlöslichen befreit.

Der Vorteil des Soxhlet gegenüber einem Extrahieren durch Schütteln bestand darin, daß der Äther jedesmal ohne gelöste Bestandteile neu in die Extraktionshülse kondensiert wurde und dadurch maximal Ätherlösliches mitnehmen konnte. Das Reaktionsgemisch wurde demnach in eine ätherlösliche und eine ätherunlösliche Substanz getrennt.

bb) Analyse einer ätherlöslichen und einer ätherunlöslichen Substanz

Die leicht gräuliche, ätherlösliche Substanz zeigte in ihrem ganzen Verhalten die Eigenschaften des trimeren Phosphornitrilchlorids. Wasserunlöslichkeit, Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt zwischen reinem trimeren Phosphornitrilchlorid und der ätherlöslichen Substanz, qualitative und quantitative Analysen ergaben, daß die ätherunlösliche Substanz Phosphornitrilchlorid war.

Der ätherunlösliche, in der Extraktionshülse zurückbleibende Rückstand war gelblichgrün. Man muß deshalb annehmen, daß die hydrogensulfidhaltigen Reaktionsteilnehmer beim Öffnen des Bombenrohres (bei der Temperatur der flüssigen Luft) kurze Zeit mit geringen Mengen Luftsauerstoff in Berührung kamen. Die ätherunlösliche Substanz war wasserlöslich und den analytischen Untersuchungen nach unverändertes Kaliumhydrogensulfid neben Spuren von Phosphor und Chlor, während Stickstoff nicht gefunden wurde (Versuch 8).

c) Umsetzung bei 55°C

Der vorhergehende Versuch eröffnete durch den Nachweis von Phosphor- und Chlorspuren im Ätherunlöslichen die Möglichkeit, zu einem Thiolyseprodukt auf diesem Wege zu gelangen. Deshalb wurde in einem weiteren Bombenrohrversuch erneut trimeres Phosphornitrilchlorid und Kaliumhydrogensulfid, diesmal im molaren Verhältnis von 1 : 6 eingewogen und in der bekannten Weise Schwefelwasserstoff einkondensiert. Nach dem Zuschmelzen des Rohres wurde es jedoch nicht nur auf Zimmertemperatur erwärmt, sondern sechs Tage lang auf etwa 55 bis 60°C aufgeheizt. Unter dieser Temperatur und dem Druck des Schwefelwasserstoffs von etwa 45 Atmosphären sollte eine Thiolyse denkbar sein (Versuch 9).

Die Aufarbeitung des Versuchs gestaltete sich wie im Versuch vorher. Nach 24stündigem Extrahieren im Soxhlet konnte ebenfalls wieder ein Produkt gewonnen werden, das sich als reines trimeres Phosphornitrilchlorid identifizieren ließ.

Das ätherunlösliche Produkt verzeichnete dem eingesetzten Kaliumhydrogensulfid gegenüber eine deutliche Gewichtszunahme von 170 mg trotz des Gewichtsverlustes, den man dadurch erhielt, daß Reste des Reaktionsproduktes im Bombenrohr zurückgeblieben waren. Eine qualitative Analyse der völlig wasserlöslichen Substanz erbrachte dann auch einen deutlichen Phosphor-, Chlor- und Stickstoffnachweis. Phosphor wurde als Ammoniumsalz der Phosphormolybdänsäure, Chlor als Silberchlorid und Stickstoff als Berlinerblau-Niederschlag und als

Ammoniak einwandfrei analysiert. Die quantitative Analyse, die in diesem Falle nur Verhältnisanalyse sein konnte, bestätigte diese Ergebnisse. Der gemittelte Phosphorgehalt von 2.55% P war gegenüber dem ersten Kaliumhydrogensulfid-Versuch um ungefähr das Doppelte erhöht, eine Mikroanalyse von Stickstoff ergab 0.90% N. Dies entsprach einem Verhältnis N : P = 1 : 1.2. Bemerkenswert jedoch war ein verhältnismäßig zu hoher und sehr schwankender Chloridgehalt (Versuch 10), was auf ein nicht einheitliches Substanzgemisch zurückgeführt werden muß.

Im ganzen kann gesagt werden, daß mit diesem Versuch aller Wahrscheinlichkeit nach eine Thiolyse des Phosphornitrilchlorids geglückt ist, wenn auch die Versuchsanordnung und die Trennungsmöglichkeiten keine näheren Angaben zuließen.

3. Zusammenfassung

Eine Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und Phosphornitrilchlorid im Bombenrohr bei erhöhter Temperatur und maximalem Druck war nicht möglich. Wurde bei den gleichen Bedingungen Kaliumhydrogensulfid zugegeben, so darf man offensichtlich eine Thiolyse des Phosphornitrilchlorids annehmen. Ein definiertes Produkt konnte jedoch bei den gegebenen Voraussetzungen nicht erhalten werden.

IV. Untersuchungen über das Verhalten von trimerem Phosphornitrilchlorid gegenüber Triäthylaminhydrogensulfid

Aufgabe der kommenden Versuche war es nun, auf anderem Wege zu einem Thiolyseprodukt des Phosphornitrilchlorids zu gelangen. Deshalb wurde als nächstes versucht, Phosphornitrilchlorid mit Triäthylaminhydrogensulfid zur Reaktion zu bringen. Dieses bildet sich bei etwa -60°C aus Triäthylamin und Schwefelwasserstoff und löst sich im Überschuß von flüssigem Schwefelwasserstoff bei tiefen Temperaturen. Von Triäthylaminhydrogensulfid wäre eine starke basische Wirkung zu erwarten, die die Umsetzung zugunsten einer Thiolyse des Phosphornitrilchlorids verschieben könnte:

$$(PNCl_2)_3 + 2\,(C_2H_5)_3NH^+SH^- \longrightarrow P_3N_3Cl_4(SH)_2 + 2\,(C_2H_5)_3NH^+Cl^- \quad (1)$$

oder

$$(PNCl_2)_3 + 6\,(C_2H_5)_3NH^+SH^- \longrightarrow [PN(SH)_2]_3 + 6\,(C_2H_5)_3NH^+Cl^- \quad (2)$$

In der Einleitung der Arbeit wurde nun bereits festgestellt, daß alle tertiären Amine mit Phosphornitrilchlorid, am besten in ätherischer Lösung, eine Additionsverbindung der Art $PNCl_2 \cdot 2\,NR_3$ (R = aliphatischer bzw. aromatischer Rest) geben. Diese Verhältnisse gelten jedoch für Zimmertemperatur. Wie aber sind die Verhältnisse bei -78°C? Ist es bei dieser Temperatur möglich, die Bildung des Adduktes zugunsten einer Thiolyse zu verhindern? Es wurden deshalb zuerst einige Vorversuche angestellt.

1. Vorversuche

Da sich trimeres Phosphornitrilchlorid bei -78°C wesentlich schlechter in absolutem Äther löst als bei Zimmertemperatur, wurde seine Löslichkeit in Äther bei der Temperatur einer Kältemischung von Tri und CO_2-Trockeneis (ca. -78°C) bestimmt. Der Versuch ergab, daß sich bei dieser Temperatur ungefähr 1 g $(PNCl_2)_3$ in 100 cm^3 absolutem Äther löst (Versuch 11).

In flüssigem Schwefelwasserstoff löste sich bei -78°C kein Phosphornitrilchlorid. Was würde aber passieren, wenn man eine auf -78°C abgekühlte ätherische Lösung von Phosphornitrilchlorid zu flüssigem Schwefelwasserstoff gäbe? Der Versuch zeigte, daß selbst bei langsamer Temperatursteigerung kein Phosphornitrilchlorid ausfiel. Die Lösung war immer klar (Versuch 12).

In einem weiteren Vorversuch wurde schließlich geprüft, ob die Addition von Triäthylamin an Phosphornitrilchlorid auch schon bei -78°C so schnell vonstatten ginge wie bei Zimmertemperatur. Beim Zutropfen der ätherischen Phosphornitrilchlorid-Lösung zu vorgelegtem Triäthylamin trat sofort eine Trübung auf, die sich bald als eine Menge weißer Flöckchen entpuppte. Man erhielt also das bereits bekannte Additionsprodukt $PNCl_2 \cdot 2\ (C_2H_5)_3N$ (Versuch 13).

2. Versuch einer Umsetzung von trimerem Phosphornitrilchlorid mit Triäthylaminhydrogensulfid

Die vierte entscheidende Frage war nun, würde das Triäthylamin, das mit flüssigem Schwefelwasserstoff bei tiefen Temperaturen Triäthylaminhydrogensulfid bildet und sich im überschüssigen Schwefelwasserstoff löst, als starke Base Triäthylamin auftreten und mit Phosphornitrilchlorid in ätherischer Lösung das bereits zitierte Additionsprodukt geben, oder würde bei -78°C das Triäthylaminhydrogensulfid unter Bildung von Triäthylammoniumchlorid zur Umsetzung gelangen?

In einen mit Stickstoff gespülten Langkolben wurde Triäthylamin gegeben und, nachdem dieses auf -78°C abgekühlt worden war, durch ein Gaseinleitungsrohr unter Rühren solange Schwefelwasserstoff einkondensiert, bis sich das weiße Triäthylaminhydrogensulfid im überschüssigen flüssigen Schwefelwasserstoff wieder gelöst hatte. Daraufhin wurde eine auf -78°C vorgekühlte ätherische Lösung von trimerem Phosphornitrilchlorid in den Reaktionskolben eingetropft. Es trat sofort eine Trübung auf. Nachdem der gesamte Kolbeninhalt längere Zeit gerührt worden war, wurde langsam auf Zimmertemperatur erwärmt. Jetzt konnte man auch deutlich die weißen Flocken erkennen, die typisch für das Additionsprodukt $PNCl_2 \cdot 2\ (C_2H_5)_3N$ sind. Zu bemerken ist noch, daß das Triäthylamin gegenüber Phosphornitrilchlorid in einem molaren Verhältnis von 2 : 1 eingesetzt wurde, um ja keinen Überschuß an Triäthylamin zu haben; denn für überschüssiges Triäthylamin bestand dann bereits die Möglichkeit, mit der thiolysierten Substanz wiederum ein Additionsprodukt zu bilden (Versuch 14).

Die Aufarbeitung des Kolbeninhalts bestätigte schließlich die Vermutung, daß kein Thiolyseprodukt, sondern ein Additionsprodukt des Phosphornitrilchlorids entstanden war. Eine mehrstündige Extraktion im Soxhlet erbrachte ein ätherlösliches Produkt, das als reines trimeres Phosphornitrilchlorid analysiert werden konnte. Die ätherunlösliche Substanz hingegen stellte das vermutete Additionsprodukt dar. Ein Schwefelnachweis fiel bei beiden Substanzen negativ aus (Versuch 15).

3. Zusammenfassung

Die Umsetzung von Triäthylaminhydrogensulfid mit trimerem Phosphornitrilchlorid bei -78°C drängte nicht die Bildung eines Adduktes zugunsten einer Thiolyse des Phosphornitrilchlorids zurück, sondern es entstand auch bei dieser Temperatur ein Additionsprodukt, wie es bei Normaltemperatur schon lange bekannt war.

V. Untersuchungen über das Verhalten von geschmolzenem trimerem Phosphornitrilchlorid gegenüber Natriumhydrogensulfid

Nachdem eine Umsetzung von trimerem Phosphornitrilchlorid mit Triäthylaminhydrogensulfid zu keinem Erfolg geführt hatte, wurde versucht, Phosphornitrilchlorid oberhalb seines Schmelzpunktes mit wasserfreiem Natriumhydrogensulfid gemäß der Gleichung

$$(PNCl_2)_3 + 2\ NaHS \longrightarrow P_3N_3Cl_4(HS)_2 + 2\ NaCl \qquad (1)$$

oder

$$(PNCl_2)_3 + 6\ NaHS \longrightarrow [PN(HS)_2]_3 + 6\ NaCl \qquad (2)$$

zur Reaktion zu bringen. Wasserfreies Natriumhydrogensulfid wurde analog der Darstellung des Kaliumhydrogensulfids aus Natriumalkoholat und Schwefelwasserstoff durch Ausfällung mit absolutem Diäthyläther gewonnen.

1. Vorversuche

Erste Untersuchungen wurden mit Kaliumhydrogensulfid bzw. Natriumhydrogensulfid angestellt, um ihr Verhalten bei höheren Temperaturen zu beobachten. Kaliumhydrogensulfid wurde längere Zeit unter Stickstoffatmosphäre in einem Wärmebad von 140°C erhitzt. Es wurden, bekräftigt durch quantitative Analysen, keine Veränderungen festgestellt (Versuch 16).

In analoger Weise wurde Natriumhydrogensulfid untersucht. Eine Gelbfärbung, die nach G.BRAUER [16] allerdings bei Luftzutritt eintreten sollte, konnte unter Stickstoffatmosphäre nicht beobachtet werden. Eine anschließende Schmelzpunktbestimmung ergab den geforderten Wert. Auch Natriumhydrogensulfid wurde also unverändert zurückerhalten (Versuch 17).

Da die Vorversuche keinen Zerfall bzw. keine Zersetzung des Natriumhydrogensulfids erbrachten, wurde es für den Hauptversuch als Reaktionspartner bestimmt.

2. Versuch einer Umsetzung von geschmolzenem trimerem Phosphornitrilchlorid mit Natriumhydrogensulfid

In ein mit Stickstoff gespültes Schlenkrohr wurde trimeres Phosphornitrilchlorid und wasserfreies Natriumhydrogensulfid im molaren Verhältnis von 1 : 2 gegeben; das entsprach etwa volumenmäßig einem Verhältnis von 1 : 1. Beim Erhitzen auf

einem Glykolbad wurde beobachtet, daß in die oberen Teile des Schlenkrohres langsam schuppig-nadelige Kristalle absublimierten. Es war, wie Untersuchungen ergaben, reines trimeres Phosphornitrilchlorid. Das übrige befand sich geschmolzen am Boden des Rohres. Erhitzte abziehende Luft und eventuelle Zersetzungsgase wurden durch eine angeschlossene Falle mit Natronlauge geleitet, die dann auf Schwefel untersucht wurde (Versuch 18).

Anschließend wurde der ganze Inhalt des Schlenkrohres im Soxhlet mit absolutem Äther extrahiert und in eine ätherlösliche und eine ätherunlösliche Substanz getrennt. Beide entsprachen bezüglich der Ausbeute, die Verluste im Rohr miteingerechnet, ungefähr dem zu Beginn des Versuches eingesetzten Phosphornitrilchlorid bzw. Natriumhydrogensulfid. Das ätherlösliche Produkt konnte tatsächlich als trimeres Phosphornitrilchlorid identifiziert werden, während die ätherunlösliche Substanz Natriumhydrogensulfid darstellte (Versuch 19).

3. Zusammenfassung

Die Umsetzung von trimerem Phosphornitrilchlorid mit wasserfreiem Natriumhydrogensulfid in einer Phosphornitrilchloridschmelze führte zu keinem positiven Ergebnis. Eine weitere Möglichkeit, auf diesem Wege zu einer partiellen oder vollständigen Thiolyse des trimeren Phosphornitrilchlorids zu gelangen, bestand demnach nur noch in einer Steigerung der Reaktionstemperatur.

VI. Untersuchungen über das Verhalten von trimerem Phosphornitrilchlorid gegenüber Natriumhydrogensulfid im Bombenrohr bei 200°C

Die Temperatur, bei der die Reaktion ablaufen sollte, wurde durch die Polymerisation des Phosphornitrilchlorids um 250°C, sowie durch die Tatsache, daß Natriumhydrogensulfid gegen höhere Temperaturen empfindlich ist, mit 200°C bestimmt.

NaHS und $(PNCl_2)_3$ im molaren Verhältnis 6 : 1, wurden unter Stickstoff in ein Bombenrohr eingefüllt. Das Rohr wurde anschließend zugeschmolzen, in einen Ofen gestellt und dieser langsam auf eine Temperatur von 200°C aufgeheizt. Öffnete man das Rohr bei Zimmertemperatur, so bemerkte man neben einem stechenden Geruch von Chlorwasserstoff ein knoblauchartig riechendes Gas. Um die Gase aufzufangen, wurde in diesem Versuch das Bombenrohr, das 60 Stunden lang auf 200°C erhitzt worden war, in flüssige Luft gestellt, geöffnet und die bei langsamer Temperatursteigerung abdestillierenden Gase in eine essigsaure $AgNO_3$-Lösung geleitet. Wie die Untersuchung (Versuch 20) zeigte, handelte es sich neben auftretendem Chlorwasserstoff um ein Gas, wahrscheinlich Phosphin, das eine essigsaure $AgNO_3$-Lösung zu reduzieren vermag.

Das im Bombenrohr befindliche Festkörpergemisch wurde nach einer Extraktion mit absolutem Äther im Soxhlet in eine ätherlösliche und eine ätherunlösliche Substanz getrennt (Versuch 21).

Wäre die Reaktion quantitativ nach der Gleichung:

$$6\ NaHS + (PNCl_2)_3 \longrightarrow 3\ (PN(SH)_2) + 6\ NaCl \qquad (1)$$

verlaufen, so müßte eine Probe auf Chlorid in der ätherlöslichen Substanz negativ verlaufen. Umgekehrt darf dann die ätherunlösliche Substanz, falls das Thiolyseprodukt ätherlöslich ist, keinen Schwefel mehr enthalten. Die qualitativen, wie auch die quantitativen Analysen ergaben ein anderes Bild.

Von der klaren ätherischen Lösung blieb nach Abzug des Äthers eine hellbraune, pappige Substanz zurück. Das Produkt war bis auf eine Trübung wasserlöslich, während es sich in Äther nicht mehr zu lösen schien (Versuch 22).

Diese Tatsache muß auf eine Reaktion der ätherlöslichen Substanz mit dem Lösungsmittel oder auf eine Umlagerung der Substanz, bedingt durch das Lösungsmittel, zurückgeführt werden. Die Substanz löste sich in Wasser mit saurer Reaktion; der Sulfid-, Chlorid- und Phosphatnachweis fiel positiv aus.

Stickstoff wurde nach Zusatz von Natronlauge als Ammoniak erkannt. Die quantitativen Analysen von Phosphor, Chlorid und Schwefel wurden mit einer Einwaage durchgeführt, während Stickstoff von anderer Seite mikroanalytisch bestimmt wurde. Es ergaben sich folgende Werte: Cl = 4.14% 3.92%; N = 4.55%; S = 15.1% 15.3%; P = 25.1% 25.7%. Aus diesen Analysenwerten ließ sich ein Verhältnis von Cl : N : S : P = 1 : 2.86 : 4.16 : 7.26 aufstellen.

Nimmt man an, daß die Trübung in der wäßrigen Lösung der ätherlöslichen Substanz auf nicht umgesetztes $(PNCl_2)_3$ zurückzuführen ist, und bezieht man den Chloridwert des ätherlöslichen Produktes auf dieses nicht umgesetzte $(PNCl_2)_3$, so erhält man für N, S und P ein Verhältnis von N:S:P = 1:1.76:2.65. Wie aus den Analysenwerten hervorgeht, handelt es sich bei dem ätherlöslichen Produkt, das schon seiner äußeren Beschaffenheit nach kein reines Produkt darstellte, um eine uneinheitliche Substanz. Die Summe der Prozentgehalte obiger Werte weist darauf hin, daß die Substanz wahrscheinlich mit dem Lösungsmittel in Reaktion getreten ist.
Die ätherunlösliche Substanz löste sich zum Teil in Wasser mit saurer Reaktion (Versuch 23).

Die stark saure Reaktion deutete an, daß es sich bei dem wasserlöslichen Teil des ätherunlöslichen Produktes nicht nur um NaHS oder NaCl handeln konnte, das nach unserer hypothetischen Reaktionsgleichung zu erwarten war. In diesem Falle hätte man eine basische bzw. neutrale Reaktion erhalten. Wie eine Untersuchung des wäßrigen Anteiles zeigte, enthielt die Lösung sowohl Chlorid und Sulfid, als auch Stickstoff und Phosphor. Mengenmäßig lag dabei Chlorid in weitaus größerem Maße vor als Phosphor, der als $(NH_4)_3(PO_4(Mo_3O_9)_4$ aq nachgewiesen wurde. - Der graue Rückstand der wäßrigen Lösung löste sich nach längerem Kochen in Wasser; eine vollständige Lösung erhielt man aber selbst nach mehrminütigem Kochen mit konz. HNO_3 nicht. Ein alkalischer Aufschluß dieses Rückstandes zeigte, daß er Phosphor und im geringfügigen Maße Chlorid und Schwefel enthielt. Ebenso verlief ein Stickstoffnachweis positiv.

Um das eventuell entstandene NaCl oder nicht umgesetztes NaHS vom ätherunlöslichen Produkt zu entfernen - Phosphor und Stickstoff befanden sich nur geringfügig im wasserlöslichen Anteil - wurde das uneinheitliche Produkt, das in kleinen Brocken vorlag, pulvrisiert und solange mit jeweils neuen Mengen kalten Wassers gewaschen, bis das wäßrige Filtrat keine Chloridreaktion mehr zeigte. Als fester Rückstand blieb in geringer Menge eine graue uneinheitliche Substanz zurück, die sich mit alkalischem 30%igem H_2O_2 nicht völlig aufschließen ließ.

Trotzdem ließ sich im Filtrat dieses wäßrigen Aufschlußgemisches Phosphor, Chlorid und Schwefel nachweisen; die beiden letzteren allerdings nur in geringfügigem Maße. Ebenso verlief ein Stickstoffnachweis positiv. Das uneinheitliche Produkt wurde anschließend in Bezug auf Phosphor, Chlorid, Schwefel und Stickstoff quantitativ analysiert. Phosphor, Schwefel und Chlorid wurden aus einer Einwaage bestimmt. Es wurden folgende Werte gefunden: P = 44.7%; S = 4.75%; Cl = 0.8%; N = 24.5%. Daraus ergab sich für Chlor : Schwefel : Phosphor : Stickstoff ein Verhältnis von 1 : 6.6 : 64 : 77. Die Analysenwerte ließen keine Deutung über eine mögliche Zusammensetzung des Produktes zu, was die rein äußerlich sichtbare Beschaffenheit der Substanz schon zu erkennen gab. Deshalb wurde in einem weiteren Versuch untersucht, ob die Möglichkeit bestand, aus dem ätherunlöslichen Substanzgemisch durch langsames Erhitzen am Ölpumpenvakuum die Abtrennung einer reinen Substanz zu erreichen. Wie Versuch 24 zeigte, ließ sich bis zu einer Temperatur von 190° - 200°C, bei der sich das ätherunlösliche Produkt zersetzte, keine reine Substanz isolieren.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß bei diesem Versuch einer Umsetzung von NaHS und $(PNCl_2)_3$ bei 200°C eine teilweise Reaktion des $(PNCl_2)_3$ eingetreten war, wie das Auftreten eines knoblauchartig riechenden Gases, das eine essigsaure $AgNO_3$-Lösung zu reduzieren vermag, zeigte. Das bedeutet, daß mit Zersetzungsprodukten zu rechnen war. Im Laufe des Versuches gelang es auf Grund der fehlenden Trennungsmöglichkeiten nicht, eine reine Substanz zu isolieren.

VII. Untersuchungen über das Verhalten von trimerem Phosphornitrilchlorid gegenüber Natriumhydrogensulfid in geeigneten Lösungsmitteln

Die Thiolyse des Phosphornitrilchlorids hatte durch Umsetzungen des trimeren Phosphornitrilchlorids mit Triäthylaminhydrogensulfid bzw. mit Natriumhydrogensulfid in Schmelzversuchen, zu keinem positiven Ergebnis geführt. Deshalb wurde nun ein geeignetes Lösungsmittel gesucht, in dem sich sowohl Phosphornitrilchlorid als auch vor allem Natriumhydrogensulfid oder eventuell Natriumsulfid lösen, um dadurch eine Thiolyse unter Kochsalzbildung, entsprechend der Gleichung

$$(PNCl_2)_3 + 6\ NaHS \longrightarrow [PN(HS)_2]_3 + NaCl \qquad (1)$$

zu erreichen.

Phosphornitrilchlorid löst sich vorwiegend nur in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol, Äther usw., Natriumhydrogensulfid bzw. Natriumsulfid hingegen eigentlich nur in polaren wie absoluter Äthanol oder Wasser. Nun reagiert aber, wie schon beschrieben, Phosphornitrilchlorid gern mit den polareren Lösungsmitteln, wie die wohlbekannten Umsetzungen mit Phenolen, vor allem mit Alkoholen und unter geeigneten Bedingungen auch mit Wasser beweisen. Die dabei entstehenden Reaktionsprodukte sind für eine Thiolyse nicht weiter zu verwerten. Es war demnach schwierig, ein für beide Reaktionspartner halbwegs geeignetes Lösungsmittel zu finden.

1. Lösungsmittel Dimethylsulfoxyd

Da in der Zeitschrift "Angewandte Chemie" Dimethylsulfoxyd als vielseitiges Lösungsmittel beschrieben wurde, sollte es in dem kommenden Versuch verwendet werden.

a) Trocknung und Reinigung von Dimethylsulfoxyd

Um Dimethylsulfoxyd wasserfrei zu erhalten, wurde es mit Calciumchlorid vorgetrocknet und anschließend zweimal über dem Trockenmittel abdestilliert. Durch diese Destillation wurde das Dimethylsulfoxyd auch von dem durch Oxydation entstandenen Dimethylsulfon gereinigt (Versuch 25).

b) Lösungsversuche mit Dimethylsulfoxyd

Getrocknetes und gereinigtes Dimethylsulfoxyd wurde mit etwas trimerem Phosphornitrilchlorid versetzt; dabei löste sich dieses beim Erwärmen auf etwa 40°C. Die klare Lösung erstarrte beim Abkühlen langsam zu einer braun gefärbten, zäh viskosen Masse. Wurde beim Auftreten der beträchtlichen Lösungswärme das Reaktionsgefäß sofort abgekühlt, so bildete sich ebenfalls, wenn auch nach geraumer Zeit, eine leicht getrübte viskose Masse. Allem Anschein nach hatte eine Solvatbildung stattgefunden, wie sie beim Dimethylsulfoxyd üblich ist. Natriumhydrogensulfid und Natriumsulfid lösten sich in Dimethylsulfoxyd, soweit dem Auge erkennbar, nicht. Je eine Probe Natriumhydrogensulfid oder Natriumsulfid ergab im klar filtrierten Flüssigkeitsanteil der Mischung eine äußerst geringfügige Sulfidfällung. In der Hitze war noch weniger Sulfid im Lösungsmittel gelöst als in der Kälte (Versuch 26).

Da sich Phosphornitrilchlorid im Lösungsmittel bei leichter Erwärmung anscheinend unter Solvatbildung löste und Natriumhydrogensulfid ebenso wie Natriumsulfid sich fast gar nicht lösten, wurde von einer Umsetzung mit Dimethylsulfoxyd als Lösungsmittel Abstand genommen.

2. Versuch einer Umsetzung von trimerem Phosphornitrilchlorid mit Natriumhydrogensulfid in Acetonitril

Als nächstes Lösungsmittel wurde das verhältnismäßig polare Acetonitril auf seine Lösungsmitteleigenschaften hin geprüft. Nach einem Bericht des J.of Am. chem.Soc. vom November 1960 kann man z.B. tetrameres Phosphornitril mit Aminen glatt umsetzen, wenn beide Reaktionspartner in Acetonitril gelöst, miteinander versetzt werden.

a) Trocknung und Reinigung von Acetonitril

Nach einer von P.WALDEN und J.BIRR [17] ausgearbeiteten Methode wurde das mit Calciumchlorid vorgetrocknete Acetonitril mehrmals mit Phosphorpentoxyd am Rückfluß gekocht bzw. über ihm abdestilliert. Spuren von Phosphorpentoxyd wurden schließlich durch Destillation über wasserfreiem Kaliumkarbonat entfernt (Versuch 27).

b) Lösungsversuche mit abs. Acetonitril

Acetonitril zeichnete sich gegenüber Phosphornitrilchlorid und Natriumhydrogensulfid als wesentlich besseres Lösungsmittel aus. Trimeres Phosphornitrilchlorid war in der Kälte in absolutem Acetonitril verhältnismäßig gut löslich. Durch Erhitzen konnte die Löslichkeit wohl gesteigert werden, in der Kälte jedoch fiel eine entsprechende Menge Phosphornitrilchlorid wieder aus.

Natriumhydrogensulfid war, wenn auch nur schwach, in absolutem Acetonitril löslich, stärker bei Zimmertemperatur, relativ gering in der Hitze. Vergleichende Sulfidfällungen gaben eindeutig darüber Aufschluß. Natriumsulfid löste sich in wasserfreiem Acetonitril schlechter als Natriumhydrogensulfid. Das galt sowohl bei Zimmertemperatur als auch in der Hitze (Versuch 28).

Diese relativ gute Löslichkeit von Phosphornitrilchlorid und Natriumhydrogensulfid in absolutem Acetonitril veranlaßte, die beiden Stoffe nun miteinander, im Sinne einer Thiolyse des Phosphornitrilchlorids umzusetzen. Dabei mußte ein in Acetonitril unlöslicher Rückstand, in dem man Chlorid nachweisen konnte, ein Beweis bzw. ein Hinweis auf ein Thiolyseprodukt sein. Voraussetzung war jedoch, daß keine unerwartete Reaktion des Acetonitrils mit einem Reaktionsteilnehmer eintrat. Natriumchlorid war nämlich in absolutem Acetonitril völlig unlöslich.

c) Reaktionsverlauf und Ergebnis

In diesem Versuch (Versuch 29) wurde NaSH in abs. Acetonitril aufgeschlämmt, und zu dem Gemisch eine $(PNCl_2)_3$-haltige Acetonitrillösung zugetropft. Die Reaktionspartner lagen im molaren Verhältnis von $(PNCl_2)_3$: NaSH = 1 : 6 vor. Dem Reaktionsgefäß angeschlossen wurde eine mit Natronlauge gefüllte Falle und ein Hg-Ventil. Das Hg-Ventil schloß die Reaktionsteilnehmer, die in Stickstoffatmosphäre aufeinander einwirken sollten, vom Luftsauerstoff ab. Eine eventuell auftretende H_2S-Entwicklung wurde dabei in der angeschlossenen Falle kontrolliert. Das Reaktionsgemisch wurde eine Woche lang gerührt und anschließend sein fester Bestandteil mit einer G4-Fritte vom Flüssigkeitsanteil getrennt.

Der feste Bestandteil wurde mehrere Male mit N_2-gesättigtem abs. Acetonitril gewaschen und anschließend getrocknet. Die Ausbeute des erhaltenen, weißen Festkörpers betrug 2.98 gr.

In dem Produkt, das nicht brennbar ist und das sich teilweise bei höheren Temperaturen zersetzt, wurde Natrium, Sulfid, Chlorid, Phosphor und Stickstoff

positiv nachgewiesen. Die quantitative Bestimmung für Phosphor, Schwefel, Stickstoff, Natrium und Chlorid ergab folgende Werte:

Phosphor	= 6.78% 6.92%	Natrium	= 31.2% 31.9%
Schwefel	= 7.33% 7.46%	Chlorid	= 45.5% 45.7%
Stickstoff	= 3.36%		

Aus den angegebenen Werten läßt sich für Phosphor, Schwefel und Stickstoff ein Verhältnis P : S : N = 1 : 1.03 : 1.07 aufstellen, für Natrium und Chlorid ein Verhältnis Cl : Na = 1 : 1.06.

Die Anwesenheit von Phosphor, Stickstoff und Schwefel im Verhältnis 1 : 1 : 1, sowie von Natrium und Chlorid im Verhältnis 1 : 1, bei guter Löslichkeit der Substanz in Wasser ($(PNCl_2)_3$ ist nicht wasserlöslich) bestätigen eindeutig, daß in diesem Versuch eine Thiolyse des $(PNCl_2)_3$ stattgefunden hat. Wie aus den gefundenen Prozentzahlen, insbesondere von Natrium, Chlorid, Phosphor und Schwefel hervorgeht, muß neben dem wasserlöslichen Thiolyseprodukt eine größere Menge Kochsalz in der acetonitrilunlöslichen Substanz vorliegen. Nähere Angaben über die Zusammensetzung des Thiolyseproduktes sollten durch eine anschließende quantitative Untersuchung des acetonitrillöslichen Anteiles erhalten werden.

Die leicht getrübte Acetonitrillösung wurde an der Wasserstrahlpumpe vom Lösungsmittel befreit und der klebrige, braungefärbte Rückstand 5 Stunden mit abs. Äther extrahiert. Die Ätherlösung enthielt keinerlei gelösten Stoff.

Als Extraktionsrückstand blieb eine weiterhin klebrigbraune Substanz zurück. Sie löste sich geringfügig in Wasser; völlige Löslichkeit wurde selbst in kalter konz. Salpetersäure nicht erreicht. Nach einem alkalischen Aufschluß wurde Schwefel als Bariumsulfat, Phosphor als $(NH_4)_3(PO_4(Mo_3O_9)_4 \cdot aq$ und Chlorid äußerst schwach als Silberchlorid nachgewiesen. Stickstoff wurde nach der bekannten Methode als Berlinerblau qualitativ bestimmt.

Eine sinnvolle Aussage über diese acetonitrillösliche Substanz kann nicht gemacht werden. Die Werte für Phosphor und Schwefel allein variieren äußerst stark. Anzunehmen ist vor allen Dingen, daß bei diesem Versuch eine Umsetzung von $(PNCl_2)_3$, NaSH oder einer ihrer Folgeprodukte mit dem Lösungsmittel Acetonitril stattgefunden hat, wie aus der starken Verfärbung des Lösungsmittels schon zu Beginn des Versuches und der äußeren Beschaffenheit der klebrigbraunen Substanz hervorgeht.

3. Versuch einer Umsetzung von trimerem Phosphornitrilchlorid mit Natriumhydrogensulfid in Diglyme

Da auf Grund der im letzten Versuch angestellten Beobachtungen Acetonitril als Lösungsmittel für die Umsetzung von $(PNCl_2)_3$ mit NaSH nicht geeignet war, wurde nach einem anderen, möglichst inerten Lösungsmittel gesucht. Es bot sich für diesen Zweck ein höher siedender Äther an. Er wird als Diglyme bezeichnet und ist ein Diäthylenglykoldimethyläther mit der Formel

$$CH_3\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}CH_3$$

Dieser Äther ist als vielseitiges Lösungsmittel bekannt.

a) Trocknung und Reinigung von Diglyme

Entsprechend dem bekannten Diäthyläther wurde der Diglyme über $CaCl_2$ stehend vorgetrocknet, anschließend über metallischem Natrium mehrere Stunden erhitzt und dann abdestilliert (Versuch 30).

b) Lösungsversuche mit abs. Diglyme

Getrocknetes und gereinigtes Diglyme wurde mit etwas $(PNCl_2)_3$ versetzt, dabei löste sich das $(PNCl_2)_3$ nach kurzem Schütteln im Lösungsmittel (Versuch 31). Erhitzte man eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung von $(PNCl_2)_3$ in absol. Diglyme, so löste sich eine weitere Menge $(PNCl_2)_3$ in der Lösung. NaSH löste sich bei Zimmertemperatur teilweise in Diglyme. Die Löslichkeit des Na_2S im Lösungsmittel war augenscheinlich schlechter als die des NaSH. Beim Erhitzen der beiden Substanzen im Lösungsmittel wurde die Löslichkeit sowohl des NaSH als auch des Na_2S, entsprechend den Beobachtungen beim Acetonitril vermindert. Versetzte man NaSH mit abs. Diglyme und destillierte das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum, so zersetzte sich NaSH an seiner Oberfläche. Die entstandenen Zersetzungsprodukte lösten sich nicht in abs. Diäthyläther. Fügte man zu abs. Diglyme eine kleine Menge NaCl, so konnte weder bei Zimmertemperatur noch nach dem Erhitzen des Versuchsgemisches in der filtrierten Lösung Chlorid nachgewiesen werden.

c) Reaktionsverlauf und Ergebnis

Ansatz I

Zu NaSH, das in N_2-gesättigtem abs. Diglyme wegen seiner geringen Löslichkeit

in diesem Lösungsmittel aufgeschlämmt werden mußte, ließ man unter N_2 eine Lösung von $(PNCl_2)_3$ in N_2-gesättigtem abs. Diglyme zutropfen, wobei während der Zuführung der Lösung das Reaktionsgemisch gerührt wurde. Die Reaktionspartner lagen im üblichen Verhältnis von $(PNCl_2)_3$: NaSH wie 1 : 6 vor (Versuch 32). Das Gemisch wurde 8 Tage gerührt und für eine weitere Woche stehen gelassen, wobei sich die Lösung, die über einem nicht gelösten Anteil stand, innerhalb der Versuchsdauer leicht gelb färbte. Anschließend trennte man mit einer G_4-Fritte den diglymeunlöslichen Festkörper von der Lösung ab und verwahrte beide Substanzen so, daß sie nicht mit Luftsauerstoff bzw. Luftfeuchtigkeit in Berührung kommen konnten.

aa) Untersuchung des diglymeunlöslichen Produktes

Das erhaltene Produkt wurde unter N_2 8 Stunden mit abs. Diäthyläther extrahiert. Diese Behandlung war notwendig, da die Festsubstanz von klebriger Beschaffenheit war, was auf noch anhaftendes Lösungsmittel zurückgeführt werden muß. Nach Abschluß der Extraktion wurde sowohl die Ätherlösung als auch die in der Soxhlethülse zurückbleibende Substanz unter N_2 aufbewahrt bzw. untersucht.

Untersuchung der Diäthylätherlösung

Von der erhaltenen Ätherlösung wurde das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum vorsichtig abgezogen. Dabei bekam man neben geringsten Mengen einer schmierigen Substanz einige Flüssigkeitströpfchen, die als Diglyme identifiziert wurden. Bei der vorliegenden schmierigen Substanz handelte es sich, wie die Untersuchung zeigte, um $(PNCl_2)_3$, das mit Lösungsmittel verquickt war.

Untersuchung der diglyme- bzw. diäthylätherunlöslichen Substanz

Die Ausbeute der Substanz betrug 2.06 g. Sie löste sich vollständig in Wasser, war nicht brennbar und schmolz erst bei beginnender Rotglut, wobei vorher Zersetzung eintrat.

In der Substanz konnte Schwefel als Sulfid, Phosphor als $(NH_4)_3(PO_4(Mo_3O_9)_4 \cdot aq$, sowie Chlorid als AgCl nachgewiesen werden, ebenfalls verlief ein Natrium- und Stickstoffnachweis positiv.

Die Substanz wurde anschließend quantitativ in Bezug auf die eben angeführten Elemente untersucht. Folgende Werte wurden bei den Bestimmungen gefunden:

Schwefel	= 6.7 % 6.3%	Natrium	= 31.0% 30.9%
Phosphor	= 6.7 % 6.4%	Chlorid	= 45.9% 45.3%
Stickstoff	= 3.13%		

Aus den angegebenen Prozentzahlen resultiert für Chlor und Natrium ein Verhältnis von Cl : Na = 1 : 1.04 und für die Elemente Schwefel, Phosphor und Stickstoff ein Verhältnis von S : P : N = 1 : 1.03 : 1.07.

Die angeführten Verhältniszahlen weisen darauf hin, daß neben einer Verbindung, der die Formel $(PNS)_x$ zuzuordnen ist, Kochsalz entstanden sein mußte, das bei einer stattgefundenen Umsetzung von $(PNCl_2)_3$ mit NaSH im Sinn einer Thiolyse zu erwarten war. Hält man sich die für eine Umsetzung theoretisch zu formulierende Reaktionsgleichung, entsprechend einem molaren Ansatz von $(PNCl_2)_3$: NaSH = 1 : 6, vor Augen,

$$(PNCl_2)_3 + 6\ NaSH \longrightarrow 6\ NaCl + [PN(SH)_2]_3 \qquad (2)$$

so ist das Auftreten einer Substanz mit der Formel $(PNS)_x$ ohne weiteres denkbar. Man kann es so deuten, daß ein primär thiolysiertes $(PNCl_2)_3$, bei dem die Cl-Gruppen durch SH-Substituenten ersetzt sind, unter den beschriebenen Versuchsbedingungen H_2S abspaltet. Es ist dabei anzunehmen, daß diese Abspaltung eine intermolekulare ist, wobei zwei SH-Substituenten verschiedener Molekeln unter H_2S-Entwicklung eine P-S-P-Verknupfung auszubilden vermögen. Zu formulieren wäre der Vorgang folgendermaßen:

$$X\ [PN(SH)_2]_3 \longrightarrow [PNS]_{3X} + 3\ X\ H_2S \qquad (3)$$

wobei X auf Grund der leichten Löslichkeit der Substanz in Wasser wahrscheinlich keinen hohen Wert haben wird.

In dem Substanzgemisch lagen Chlor und Phosphor im Verhältnis Cl : P = 6 (genauer Wert 5.9) : 1 vor, was bedeutet, daß nur ein Teil der entstandenen Verbindung sich im diglymeunloslichen Anteil der Versuchslosung befand.

Der Versuch (Versuch 33), eine reine Substanz aus dem Gemisch zu isolieren, indem man das völlig wasserlosliche Produkt mit abs. Äthanol behandelte, gelang nicht. Man erhielt keine positiven Nachweisreaktionen im Alkoholfiltrat.

Auch durch Sublimation (Versuch 34) gelang keine Trennung des Gemisches in seine Bestandteile.

bb) Untersuchung der Diglymelösung

Die Lösung, die nach einigen Tagen bereits einen geringen, aber gut wahrnehmbaren Niederschlag ergibt, wog insgesamt 187.502 g. Um die in der Diglymelösung befindlichen Reaktionsprodukte nicht einer erhöhten Temperatur auszusetzen, die unter Umständen eine Veränderung der Reaktionsprodukte zur Folge gehabt hätte, wurde auf den Abzug des Lösungsmittels (Siedepunkt des Diglymes 162°C) vorläufig verzichtet und als erstes die über dem Niederschlag befindliche, klare Lösung untersucht.

Untersuchung der klaren Lösung
(Versuch 35)

Die Lösung reagierte schwach sauer und ergab nach dem Zusatz von $AgNO_3$-Lösung eine deutliche Thiosulfatreaktion. Es wurde in ihr Chlorid, Phosphor und Stickstoff, letzterer nach Zusatz von wäßrigem Alkali als NH_3, nachgewiesen. Ebenso verlief ein Natriumnachweis positiv.

Während ein positiver Phosphor- und Stickstoffnachweis ohne weiteres zu erwarten war, kann das Auftreten von Chlorid bzw. Natrium so erklärt werden, daß eine partielle Thiolyse des $(PNCl_2)_3$ eingetreten ist, d.h. nur ein Teil der am P-Atom befindlichen Cl-Liganden durch SH-Gruppen substituiert worden ist. Dabei ist allerdings die Tatsache nicht außer Auge zu lassen, daß im diglymeunlöslichen Anteil des Versuchsgemisches Cl : P = 6 : 1 vorlagen, was nach der auf Seite 32 aufgestellten Reaktionsgleichung besagt, daß zumindest ein großer Prozentsatz des in der Lösung befindlichen $(PNCl_2)_3$ völlig thiolysiert sein mußte. Dies geht aus folgendem hervor:
Bezieht man die gefundene Menge NaCl auf völlig thiolysiertes $(PNCl_2)_3$, so ergibt sich, daß 71.8% des $(PNCl_2)_3$ bereits thiolysiert waren. Dabei muß der Prozentsatz noch höher angenommen werden, denn durch die verschiedenen Handhabungen, wie die Trennung der Versuchslösung in diglymeunlöslichem und diglymelöslichem Anteil sowie die Extraktion mit Diäthyläther, sind mit Sicherheit kleinere Mengen Substanz verlustig gegangen.

Gegen die partielle Thiolyse spricht vor allen Dingen die einwandfreie Thiosulfatreaktion; gegen eine unvollständige Umsetzung die völlig klar bzw. niederschlagsfrei bleibende Diglymelösung bei Zusatz von genügend Wasser, was besagt, daß sich in der Lösung weder unverbrauchtes $(PNCl_2)_3$ noch NaSH in beachtenswerter Menge befanden.

Zur näheren Untersuchung wurde anschließend der Phosphor-Chlorid-, Schwefel- und Natriumgehalt der klaren Lösung bestimmt. Auf eine quantitative N_2-Bestimmung mußte jedoch verzichtet werden, da der Versuch der Umsetzung in N_2-Atmosphäre durchgeführt worden ist und als Lösungsmittel ein N_2-gesättigter Diglyme zur Verwendung gelangte. Man darf deshalb nur sagen, daß sich auf Grund der qualitativen Untersuchung eine stickstoff-haltige Substanz in der Lösung befand, was deshalb erwiesen ist, weil elementarer N_2 in einer kochenden alkalischen Lösung keinen Ammoniak zu bilden vermag.

Die quantitative Bestimmung:

Da die Lösung zu einem sehr hohen Prozentsatz aus dem Lösungsmittel Diglyme bestand, wurde von einem Aufschluß mit festem Na_2O_2 in der Wurtzschmittbombe Abstand genommen. Die eingewogene Lösung wurde mit Na_2O_2 unter Zusatz von Wasser vorsichtig aufgeschlossen bzw. erhitzt, bis der typische Diglymegeruch nicht mehr wahrnehmbar war. Mit der erhaltenen Lösung wurden dann die üblichen Fällungsreaktionen durchgeführt.

Aus den quantitativen Bestimmungen ergaben sich folgende Werte:

P =	0.233% 0.226%	Cl =	0.128% 0.124%
S =	0.223% 0.220%	Na =	0.0841%

Aus den angegebenen Prozentzahlen resultiert für Phosphor und Schwefel ein Verhältnis S : P = 1 : 1.08, für Natrium und Chlorid ein Verhältnis Na : Cl = 1 : 1.02 und für Chlorid und Phosphor ein Verhältnis Cl : P = 1 : 1.96.

Die erhaltenen Prozent- bzw. Verhältniszahlen deuten darauf hin, daß sich in der klaren Diglymelösung die gleichen Reaktionsprodukte befanden wie im diglymeunlöslichen Anteil des Reaktionsgemisches, allerdings ist die prozentuale Verteilung erwartungsgemäß eine andere.

Läge neben einem Reaktionsprodukt $(PNS)_{3x}$ ein partiell thiolysiertes $(PNCl_2)_3$ oder auch nur letzteres vor, so würde sich noch unumgesetztes NaSH in der Lösung befunden haben, das aber qualitativ nicht als Sulfid nachgewiesen werden konnte. Zudem müßte das gefundene Atomverhältnis für Schwefel : Phosphor in diesem Falle größer als 1 sein, was wiederum nicht zutraf.

Bringt man die Verhältniszahlen Natrium und Chlorid sowie Schwefel und Phosphor miteinander in Beziehung, so liegt in der Lösung eine Verbindung $(PNS)_{3x}$ neben gebildetem NaCl vor. In Diglyme gelöstes NaCl kann man ohne weiteres erwarten, wenn man sich vor Augen hält, daß nur ca. 500 mg NaCl sich in ca. 200 ml abs. Diglyme befanden. Diglyme, der wegen seiner Neigung zur Aus-

bildung von Chelatkomplexen ein außergewöhnlich gutes Lösungsmittel für salzähnliche Verbindungen ist, konnte also durchaus in der Lage sein, das durch Umsetzung von $(PNCl_2)_3$ mit NaSH in Diglyme äußerst fein anfallende NaCl in gewissen Grenzen zu lösen. Bestätigt wurde diese Annahme durch die Untersuchung des in der Lösung befindlichen Niederschlages.

Untersuchung des Niederschlages
(Versuch 36)

Zu diesem Zweck wurde der Niederschlag mehrmals mit kleinen Mengen abs. Diäthyläthers gewaschen und qualitativ folgende Ergebnisse ermittelt:

Das völlig wasserlösliche Produkt reagierte in Wasser neutral. Es konnten deutlich Natrium und Chlorid nachgewiesen werden, während Phosphor und Schwefel nur eine sehr schwache Reaktion zeigten; Stickstoff trat nach Zusatz einer wäßrigen alkalischen Lösung minimal als Ammoniak auf.

Die Substanz, deren Ausbeute 102 mg betrug, wurde anschließend auf ihren Natrium-, Chlorid- und Schwefelgehalt hin untersucht.

Cl = 57.52% 57.68%
Na = 36.7 %
S = 1.52% 1.67%

Aus den erhaltenen Prozentzahlen läßt sich für Natrium und Chlorid ein Verhältnis von Na : Cl = 1 : 1.02 aufstellen.

Wie die quantitative Analyse des isolierten Niederschlages zeigte, bestand diese Substanz zum größten Teil aus NaCl neben kleineren Verunreinigungen, die sowohl Phosphor und Schwefel als auch Stickstoff enthielten. Das bedeutet für diesen Versuch, daß 19.7% des in der Diglymelösung befindlichen NaCl im Laufe der Zeit nach und nach aus der Lösung ausgefallen waren.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß im diglymeunlöslichen Anteil des Versuchsgemisches eine Verbindung der Formel $(PNS)_{3x}$ neben Natriumchlorid vorlag. Diese beiden Substanzen konnten nicht durch Erhitzen im Ölpumpenvakuum oder Behandlung mit abs. Äthanol getrennt werden. Die Untersuchungen der Diglymelösung bringen zum Ausdruck, daß der diglymelösliche Anteil der Versuchslösung $(PNS)_{3x}$ gelöst enthielt, sowie Natriumchlorid, das im Laufe von 14 Tagen teilweise aus dem Lösungsmittel gefallen ist.

Ansatz II

Addiert man die gefundenen Prozentzahlen von Natrium, Chlorid, Phosphor, Stickstoff und Schwefel der diglymeunlöslichen- bzw. diäthylätherunlöslichen Substanz, so erhält man 94% der eingewogenen Substanzmenge. Die Aufgabe in diesem Ansatz soll nunmehr sein, die Ursache für diesen Tatbestand festzustellen und die diglymelöslichen Produkte durch Abzug des Lösungsmittels einer näheren Untersuchung zu unterziehen.

d) Reaktionsverlauf und Ergebnis

Entsprechend dem Ansatz I wurde zu einer Aufschlämmung von NaSH in abs. Diglyme eine $(PNCl_2)_3$-haltige Diglymelösung unter Rühren zugetropft, wobei die beiden Reaktionspartner im üblichen molaren Verhältnis von $(PNCl_2)_3$: NaSH = 1 : 6 vorlagen. - Nach einmonatiger Reaktionszeit wurde die Versuchslösung unter Dazwischenschaltung einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle, bei schwachem Wasserstrahlvakuum filtriert und der diglymeunlösliche Anteil anschließend zur Entfernung restlichen Diglymes, wie nicht umgesetztem $(PNCl_2)_3$ mit abs. Diäthyläther extrahiert (Versuch 37).

Die mit flüssiger Luft gekühlte Falle enthielt nach der langsamen Filtration - das Filtrat trat tröpfchenweise durch die Fritte - ca. 0.3-0.4 ml flüssigen H_2S, was die auf Seite 32 angeführten Anschauungen über die Bildung einer Substanz $(PNS)_{3x}$ in diesem Versuch unterstreicht. Das Zustandekommen der Substanz wurde dort so gedeutet, daß ein primär thiolysiertes $(PNCl_2)_3$, bei dem die Cl-Gruppen durch SH-Substituenten ersetzt sind, unter den für diesen Versuch geltenden Bedingungen H_2S abzuspalten vermag und zur Bildung des Thiolyseproduktes führt. Der auftretende H_2S, der bei einer quantitativen Abspaltung ca. 0.6 ml flüssigen H_2S bildet, mußte sich im Diglyme, das sich im gutverschlossenen Reaktionsgefäß befand, gelöst haben, um sich dann bei der Filtration der Diglymelösung in der tiefgekühlten Falle zu sammeln. Die Bildung dieses Thiolyseproduktes bzw. die Abspaltung von H_2S ist mit Sicherheit eine Zeitreaktion, da in dem anfänglich an den Reaktionskolben angeschlossenen Hg-Ventil keine Gasentwicklung festgestellt werden konnte. Dies ist auch ohne weiteres verständlich, wenn man sich vor Augen hält, daß der in diesem Versuch verwendete Diglyme nur geringe Mengen NaSH zu lösen vermag.

aa) Untersuchung des diglymeunlöslichen- bzw. diäthyläther-unlöslichen Produktes

Die weiße Substanz, deren Ausbeute 2.2 g betrug, entsprach in ihren qualitativen Nachweisreaktionen sowie in den Löslichkeitsverhältnissen bezüglich Wasser und abs. Äthanol dem Ergebnis des Ansatzes I.

Die quantitativen Bestimmungen von Natrium, Chlorid, Phosphor, Stickstoff und Schwefel ergaben folgende Werte:

Schwefel	= 10.45%	Natrium	= 27.5%
Phosphor	= 8.8 %	Chlorid	= 38.8%
Stickstoff	= 4.06%		

Aus den angegebenen Prozentzahlen resultierte für Chlor und Natrium ein atomares Verhältnis von Cl : Na = 1 : 1.09 und für Phosphor, Schwefel und Stickstoff ein Verhältnis von P : N : S = 1 : 1.02 : 1.1. Da die prozentuale Gesamtausbeute nur 89.6% der eingewogenen Substanzmenge betrug, wurde das Produkt für zwei Stunden einem Ölpumpenvakuum ausgesetzt. Dadurch sollte erreicht werden, daß eventuell noch anhaftender Diäthyläther aus der Substanz vollständig entfernt wird.

Die anschließenden quantitativen Analysen, inclusiv einer C-H-Gehaltsbestimmung ergaben im Mittel folgende Prozentzahlen:

Stickstoff	= 4.81%	Natrium	= 28.1%	Kohlenstoff	= 2.1 %
Schwefel	= 11.9 %	Chlorid	= 39.5%	Wasserstoff	= 0.71%
Phosphor	= 11.37%				

Daraus resultierte für Phosphor, Schwefel und Stickstoff ein atomares Verhältnis von N : P : S = 1 : 1.07 : 1.08 und für Natrium und Chlorid ein Verhältnis Cl : Na = 1 : 1.1.

Addiert man die erhaltenen Prozentzahlen von Natrium, Chlorid, Phosphor, Stickstoff und Schwefel, so erhält man eine Summe von 95.68%. Das bedeutet, daß die Substanz vor dem Anschluß an das Ölpumpenvakuum mit geringen Mengen Diäthyläther behaftet gewesen ist. Trotzdem wurde nach dieser Behandlung noch Kohlenstoff und Wasserstoff in der Substanz nachgewiesen. Aus der C-H-Bestimmung geht hervor, daß es sich in diesem Falle um Spuren Diglymes handelte, die durch die Diäthylätherextraktion nicht aus der Substanz entfernt werden konnten. Da Diglyme bei 165°C siedet, ließ er sich auch nicht bei Zimmertemperatur im Ölpumpenvakuum abziehen. Bezieht man den gefundenen Kohlen-

stoffwert auf Diglyme, so erhält man eine prozentuale Ausbeute von 3.91% Lösungsmittel in der ätherunlöslichen Substanz. Der für diesen Prozentsatz zu erwartende Wasserstoffwert liegt wohl etwas niedriger als der in der quantitativen Bestimmung ermittelte, was darauf zurückzuführen ist, daß sich durch eine einmalige Destillation von Diglyme kein absolut reines Lösungsmittel herstellen läßt. Das Lösungsmittel enthielt nach einer einmaligen und zudem nicht fraktionierten Destillation mit Sicherheit zu einem gewissen Prozentsatz noch andere organische Verbindungen, die für den zu hohen Wasserstoffwert verantwortlich gemacht werden müssen.

Bei dem diglymeunlöslichen- bzw. diäthylätherunlöslichen Produkt handelte es sich demzufolge neben Spuren von Diglyme um ein Substanzgemisch von Kochsalz und einem Thiolyseprodukt, in dem Phosphor, Stickstoff und Schwefel wie 1 : 1 : 1 vorliegen.

bb) Die Untersuchung der diglymelöslichen Produkte
(Versuch 38)

Von der abfiltrierten Diglymelösung, in der wiederum innerhalb von 14 Tagen ein weißer feiner Niederschlag ausgefallen war, wurde der klare Flüssigkeitsanteil abgetrennt und dieser anschließend durch Destillation am Ölpumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit. Als Destillationsrückstand blieb ein zähviskoses Produkt, das auf Grund seines typischen Geruches noch mit einer gewissen Menge Lösungsmittel behaftet sein mußte.

Das Destillat, das kurz vor der Beendigung der Destillation bei steigender Erwärmung der Diglymelösung bis zu einer Badtemperatur von 75°C abgezogen wurde, enthielt keine zusätzlichen Substanzen gelöst, während in der tiefgekühlten, vor die Ölpumpe geschalteten Falle einige Tropfen H_2S zu finden waren. Diese Tröpfchen sind als der restliche Anteil jenes H_2S anzusehen, der, in der Diglymelösung gelöst, bei der Abtrennung der diglymeunlöslichen Produkte nicht vollständig abgezogen werden konnte.

Der zähviskose, ziemlich fest mit der Glaswand des Gefässes verhaftete Destillationsrückstand wurde nun des öfteren mit jeweils neuen Mengen abs. Benzols gerührt. Durch diese Behandlung sollte der an dem Produkt haftende, restliche Diglyme, wie auch eventuell nicht umgesetztes $(PNCl_2)_3$, das sich im Destillationsrückstand der Diglymelösung befinden müßte, herausgelöst werden. Wie die Untersuchung zeigte, enthielt die Waschflüssigkeit Benzol weder $(PNCl_2)_3$ noch Schwefel bzw. eine schwefelhaltige Verbindung.

Destillationsrückstand

Der getrocknete Destillationsrückstand löste sich teilweise in Wasser, wobei der lösliche Anteil eine schwach saure Reaktion zeigte. Es konnten in ihm qualitativ Phosphor, Schwefel, Stickstoff, Natrium und Chlorid nachgewiesen werden. Die anschließenden quantitativen Analysen von Kohlenstoff und Wasserstoff sowie der eben angegebenen Stoffe in dem Produkt, - letztere wurden aus einer Einwaage bestimmt - zeigten kein zufriedenstellendes Ergebnis. Die ermittelten Prozentzahlen von Phosphor, Schwefel und Stickstoff bzw. von Natrium und Chlorid mit ihrem atomaren Verhältnis S : N : P = 1 : 2 : 5 bzw. Cl : Na = 1 : 1.07 führen zu dem Schluß, daß der Destillationsrückstand ein Konglomerat verschiedener Substanzen ist, in dem der prozentuale Anteil von Kohlenstoff und Wasserstoff bei ca. 9% liegt. Daß es sich in diesem Falle um nicht ausgewaschenen Diglyme handelt, ist bei diesem Prozentsatz auszuschließen, zumal der Destillationsrückstand sehr sorgfältig mit abs. Benzol ausgewaschen wurde und nach der Behandlung nicht mehr den typischen Diglymegeruch an sich trug. Es muß demnach angenommen werden, daß durch den Abzug des Diglymes, bei der die diglymelöslichen Produkte einer erhöhten Temperatur ausgesetzt waren, eine Zersetzung eingetreten ist, bzw. daß die gelösten Substanzen ganz oder teilweise mit dem Lösungsmittel in Reaktion getreten sind. Der allmählich aus der filtrierten Diglymelösung ausgefallene Niederschlag, der sich mit neutraler Reaktion in Wasser löste, bestand wie im Ansatz I zum größten Teil, nämlich zu 92%, aus NaCl neben kleineren Verunreinigungen, die scwohl Phosphor als auch Schwefel und Stickstoff enthielten.

C. Beschreibung der Versuche

I. Umsetzung von $(PNCl_2)_3$ mit NaHS in alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur

Versuch 1

Zweck: Darstellung einer Verbindung der Struktur $P_3N_3SCl_4$.

Durchführung:

1) Darstellung von $(PNCl_2)_3$

208.4 g PCl_5 wurden mit 170 g NH_4Cl in einer Reibschale schnell und sorgfältig vermischt und in einen Zwei-Liter-Zweihalskolben gefüllt. Das Gemisch wurde mit 80 g NH_4Cl gleichmäßig überschichtet, um das Absublimieren des entstehenden $(PNCl_2)_3$ und des noch nicht umgesetzten PCl_5 zu beschränken. Der Kolben wurde versehen mit einem Rückflußkühler, dem ein $CaCl_2$-Rohr und ein Ableitungsrohr für das entstehende HCl-Gas aufgesetzt war sowie mit einem Thermometer, dessen Kugel in die Mitte des Reaktionsgemisches hineinragte. Der Kolben wurde sechs Stunden auf dem Ölbad auf 145-160°C erhitzt, währenddessen teilweise PCl_5 und bereits entstandenes $(PNCl_2)_3$ absublimierten und sich an kühleren Teilen der Apparatur niederschlugen. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde mit Petroläther, in dem $(PNCl_2)_3$ gut löslich ist, geschüttelt, die entstandene Petrolätherlösung abfiltriert und das Lösungsmittel abgedampft. Bei der Vakuumdestillation in einem Schwertkolben auf dem Glykolbad ging bei ca. 100-110°C (14-16 Torr) teilweise ebenfalls gelöstes PCl_5 über, das sofort entfernt wurde. Anschliessend destillierte bei etwa 145°C das trimere Produkt über, das leicht aus dem Schwert herausgeschmolzen werden konnte.

Eine Schmelzpunktbestimmung ergab 112-113°C, eine quantitative Analyse erbrachte 26.56% P und 60.82% Cl. Theoretisch errechnete sich ein Verhältnis von 26.72% P zu 61.3% Cl. Bei der quantitativen Bestimmung wurde die wasserunlösliche Substanz in der Wurtzschmitt-Bombe mit festem Na_2O_2 aufgeschlossen, das Chlorid gravimetrisch als AgCl und der Phosphor als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt.

Durch einige Änderungen in der Durchführung bekam man ergiebigere Ausbeuten: das anfänglich bereitete Gemisch aus PCl_5 und NH_4Cl wurde mit einer dickeren NH_4Cl-Schicht überdeckt, um die Sublimation größerer Mengen an PCl_5 zu verhindern. Die Schichtdicke betrug 6-7 cm. Das Gemisch wurde dabei solange erhitzt, bis keine merklichen Mengen an HCl-Gas mehr beobachtet werden konnten.

Außerdem wurde das erkaltete Gemisch jeweils mit ungefähr 100 cm^3 Petroläther mehrere Male ausgeschüttelt, wobei der Petroläther eine Temperatur von 40-50°C besaß. Das Lösungsmittel der Petrolätherlösung wurde an der Wasserstrahlpumpe abgezogen.

Bei einer Einwaage von 150 g PCl_5 ergab sich bei verbesserten Bedingungen eine Ausbeute von 8 g $(PNCl_2)_3$.

2) Darstellung von wasserfreiem NaHS

In einem Rundkolben, der mit Rückflußkühler, $CaCl_2$-Rohr und einem zunächst verschlossenen Gaseinleitungsrohr versehen war, wurden 20 cm^3 des sorgfältig getrockneten Äthanols und ziemlich rasch 2 g in kleine Stückchen zerschnittenes, blankes Natriummetall eingebracht. Zu diesem Zwecke mußte vorher Äthanol verabsolutiert werden. Man versetzte 1 l Äthanol mit 7 g in kleine Würfel geschnittenes Natrium sowie mit 25 g Phthalsäurediäthylester und ließ das Gemisch 2 Stunden am Rückfluß kochen. Anschließend wurde der nun absolutierte Alkohol abdestilliert. Durch Zugeben von Alkohol wurde ein Ausfallen des sich bildenden Äthylats verhindert, so daß im ganzen etwa 40-50 cm^3 Äthanol verbraucht wurden. Nachdem sich das Natrium gelöst hatte, wurde das Alkoholat - in Verbesserung der Angaben - durch das Gaseinleitungsrohr gut mit N_2 durchspült und erst dann aus dem Kippschen Apparat ein rascher, über $CaCl_2$ und P_2O_5 getrockneter H_2S-Strom bis zur Sättigung der Lösung eingeleitet. Das gebildete NaHS wurde unter N_2-Atmosphäre mit abs. Diäthyläther aus der alkoholischen Lösung ausgefällt, in einer G_3-Fritte abgesaugt und nach wiederholtem Waschen mit absolutem Diäthyläther im N_2-Strom getrocknet. Es wurde ein weißes, körniges, kristallines Pulver erhalten, das sehr hygroskopisch war und sich an der Luft leicht oxydierte. Die Ausbeute betrug 4.2 g.

In zwei Erlmeyerkölbchen wurden je 20 ccm 0.1n Jodlösung und ungefähr 2 ccm verdünnte Essigsäure gegeben. In diese Vorlage wog man eine entsprechende Menge Natriumhydrogensulfid ein und titrierte das nicht reduzierte Jod mit 0.1n Natriumthiosulfatlösung zurück.

Vorlage an 0.1n Jodlösung	20 ccm	20 ccm
Faktor der 0.1n Jodlösung	0.940	0.940
Einwaage an NaHS	26 mg	47.20 mg
Verbrauch an 0.1n $Na_2S_2O_3$-Lösung	9.85 ccm	16.27 ccm
%-Gehalt an NaHS	96.50%	96.50%

Das dargestellte Produkt bestand zu 96.50% aus reinem NaSH.

3) Umsetzung der Reaktionspartner bei Zimmertemperatur

3.9 g völlig wasserfreies NaHS wurde in einen Rundkolben eingewogen und in 60 cm^3 absolutem Äthanol gelöst. Dazu wurden entsprechend einem Verhältnis von 6 Mol NaHS zu 1 Mol $(PNCl_2)_3$ 1.9 g $(PNCl_2)_3$ in die Lösung gegeben und 10 Minuten lang geschüttelt. Dabei fiel sofort ein feiner, weißer Niederschlag aus, der zweimal abfiltriert wurde. Der Filterrückstand wurde mehrmals mit absolutem Äthanol gewaschen, um anhaftendes $(PNCl_2)_3$ und NaHS zu entfernen. Anschließend wurde die Substanz qualitativ untersucht: Natrium wurde durch eine langanhaltende, gelbe Flamme nachgewiesen. In einer anderen Probe wurde die in Wasser völlig gelöste Substanz mit einigen Tropfen verdünnter HNO_3 angesäuert und mit $AgNO_3$-Lösung versetzt. Es bildete sich sofort ein weißer Niederschlag von AgCl: Chlorid positiv. Demnach handelte es sich bei dem Filterrückstand, wie bereits von E.Schmidt-Burgk beschrieben, um bei der Umsetzung gebildetes NaCl.

Das restliche in Lösung vorhandene NaHS wurde schließlich mit $CdCO_3$ als gelbes, äußerst feinkristallines CdS ausgefällt. Es wurde dabei $CdCO_3$ im Überschuß zugegeben. Das CdS wurde daraufhin zusammen mit dem nicht umgesetzten $CdCO_3$ vorsichtig in einer G_3-Fritte abgesaugt und das Filtrat bei Zimmertemperatur im Vakuum (12 mm Hg-Säule) vom Alkohol befreit. Der Rückstand war ein weißes, feinkristallines Pulver.

Ergebnis: Die Ausbeute betrug etwa 900 mg.

Versuch 2

Zweck: Prüfung des dargestellten Produktes auf seine Eigenschaften und auf seine geforderte Strukturformel $P_3N_3SCl_4$.

Durchführung: Lösungsversuche: Die Substanz löste sich in absolutem Diäthyläther mit ganz schwacher Trübung; in absolutem Benzol war sie unlöslich. In destilliertem Wasser löste sie sich bis auf eine stärkere Trübung. Beim Kochen erhielt man eine wasserklare Lösung. Qualitative Nachweise: a) Die Substanz wurde mit HNO_3 gekocht und mit $AgNO_3$-Lösung versetzt, wobei ein weißer, käsiger Niederschlag von AgCl ausfiel: Chlorid positiv. b) Eine andere Probe wurde mit einigen Tropfen konz. HNO_3 und Ammoniummolybdatlösung versetzt; die Lösung blieb wasserklar und färbte sich erst nach kurzem Kochen gelb. Es fiel ein gelber Niederschlag aus; Phosphat positiv. c) Eine Spatelspitze Substanz wurde mit verdünnter NaOH sowie mit einigen Tropfen 30%igem H_2O_2 versetzt und

1-2 Minuten lang erhitzt. Anschließend wurde die erkaltete Lösung mit HCl angesäuert und mit $BaCl_2$-Lösung versetzt; dabei fiel ein feiner, weißer Niederschlag von $BaSO_4$ aus: Sulfat positiv.

Nachdem die Substanz in absolutem Äther gelöst, die ätherlösliche Substanz filtriert, der Äther abgezogen und dann qualitativ analysiert worden war, ergaben sich keinerlei Veränderungen, die Ergebnisse stimmten völlig überein. Quantitativer Nachweis: Nach Aufschluß in der Wurtzschmitt-Bombe mit Na_2O_2 und Glykol wurden Phosphor, Schwefel und Chlor als $Mg_2P_2O_7$, $BaSO_4$ bzw. AgCl ausgewogen. Es ergab sich ein Verhältnis von S : P : Cl = 1 : 5.4 : 8.

Ergebnis: Eine Substanz der Summenformel $P_3N_3SCl_4$ konnte nicht gefunden werden. Auch in den Löslichkeitseigenschaften wurden andere Ergebnisse festgestellt.

II. Untersuchungen über das Verhalten von $(PNCl_2)_3$ gegenüber flüssigem H_2S

1. Versuch einer Umsetzung von $(PNCl_2)_3$ mit flüssigem H_2S

a) bei Zimmertemperatur

Versuch 3

Zweck: Darstellung einer Thiometaphosphimsäure

Durchführung: Aus einem H_2S-Kipp wurden über $CaCl_2$- und P_2O_5-Trockenrohre ca. 7 cm^3 flüssiger H_2S in eine Falle, die von einer Kältemischung aus Tri und CO_2-Trockeneis bis etwa -78°C abgekühlt worden war, einkondensiert. Erst dann wurde das vorher mit Stickstoff gefüllte Bombenrohr angeschlossen, mit einer Kältemischung ebenfalls auf -78°C abgekühlt, und der H_2S durch langsame Temperatursteigerung auf ca. -40°C in das Bombenrohr einkondensiert. Letzte Spuren von Wasser blieben dabei in der Vorkondensierfalle als Eis zurück. Unter Stickstoff wurden 2 g $(PNCl_2)_3$ zugegeben, die sich bei dieser Temperatur im flüssigen H_2S nicht lösten. Bei -78°C wurde das Rohr dann zugeschmolzen. Bei dieser Temperatur besaß der H_2S bereits einen solchen Druck, daß eine Oxydation des H_2S im Bombenrohr durch Luftsauerstoff so ziemlich ausgeschaltet werden konnte. Anschließend wurde das Rohr in einem Stahlmantel auf Zimmertemperatur erwärmt; jetzt hatte sich das feste $(PNCl_2)_3$ im flüssigen H_2S gelöst. Das Rohr stand 4 Tage.

Die Aufarbeitung des Versuches wurde folgendermaßen durchgeführt: Vor dem Öffnen wurde das Bombenrohr mit flüssiger Luft auf -196°C gekühlt, dabei fiel im Rohr eine weiße Substanz aus. Das Rohr wurde dann geöffnet und sofort an eine mit starker Natronlauge gefüllte Falle angeschlossen, um den bei einer Umsetzung zu erwartenden HCl (Kpt: -83.7°C) neben dem überschüssigen H_2S (Kpt: -61.8°C) aufzufangen. Zweckmäßigerweise wurde das Bombenrohr vorerst auf -78°C erwärmt; dabei konnte man in der Falle so gut wie keine Gasentwicklung feststellen. Für 2-3 Minuten perlten einige Gasbläschen durch die NaOH. Daraufhin wurde das Bombenrohr langsam weiter erwärmt. Bei ca. -60°C trat eine lebhafte Gasentwicklung auf, die bei anhaltender Temperatursteigerung bis auf Zimmertemperatur nach und nach abklang. Im Bombenrohr war jetzt eine weiße Festsubstanz zurückgeblieben.

Die Untersuchung der Falle ergab folgendes: Eine Probe wurde mit HNO_3 angesäuert und mit $AgNO_3$-Lösung versetzt. Sofort fiel schwarzes Ag_2S aus.

Eine weitere Probe wurde zur Oxydation des Sulfids mit einer 30%igen alkalischen H_2O_2-Lösung gekocht, anschließend mit HNO_3 angesäuert und wiederum mit $AgNO_3$-Lösung versetzt. Der Chloridnachweis, der im Falle einer Umsetzung positiv sein mußte, fiel negativ aus.
Das auf Zimmertemperatur erwärmte Bombenrohr wurde unter Dazwischenschalten eines $CaCl_2$- und P_2O_5-Rohres für eine halbe Stunde an ein Wasserstrahlvakuum angeschlossen und anschließend die zurückbleibende weiße Festsubstanz untersucht: Die Substanz war nicht wasserlöslich, sie wurde nicht einmal von Wasser benetzt, hingegen löste sie sich glatt im Äther und Benzol. Der Schmelzpunkt lag bei 110°C, der Mischschmelzpunkt mit reinem $(PNCl_2)_3$ bei 111-112°C. Eine quantitative Bestimmung von Phosphor, Chlorid und Schwefel mit 24.18% P und 56,2% Cl bei 0.0% S ergab bei einem Verhältnis von P : Cl = 1 : 2 die nahezu theoretisch errechneten Werte für $(PNCl_2)_3$.

Ergebnis: Bei Zimmertemperatur konnte keine Umsetzung im Sinne einer Thiolyse erkannt werden.

Versuch 4

Zweck: Verlängerung der Reaktionszeit

Durchführung: Die Versuchsanordnung und -durchführung entsprach in allem der des 3.Versuches. Die Beobachtungen hinsichtlich der Löslichkeit des $(PNCl_2)_3$ waren dieselben. Als einzige Variante wurde die Zeit, in der eine Umsetzung bei Zimmertemperatur stattfinden konnte, auf zweieinhalb Monate verlängert. Nach dem Öffnen fand man neben H_2S wiederum reines $(PNCl_2)_3$.

Ergebnis: Auch die Verlängerung der Reaktionszeit führte zu keiner Umsetzung der Reaktionspartner.

b) bei 60-70°C

Versuch 5

Zweck: Beschleunigung des Reaktionsablaufs durch Erhöhung der Temperatur und des Druckes.

Durchführung: 2 g $(PNCl_2)_3$ wurden im Bombenrohr vorgegeben; anschließend wurde es mit Stickstoff gefüllt und dann - entsprechend dem Versuch 3 - ca. 10 cm^3 Schwefelwasserstoff bei einer Kältebadtemperatur von -78°C einkondensiert, zugeschmolzen und 7 Tage lang auf 60-70°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur war

das $(PNCl_2)_3$ ebenfalls klar und vollständig im flüssigen H_2S gelöst und fiel erst wieder beim Abkühlen auf tiefe Temperaturen aus. Die Aufarbeitung erfolgte wiederum wie bei Versuch 3. Proben auf Chlorid aus der mit NaOH gefüllten Falle blieben negativ.

Die Substanz im Bombenrohr zeigte die Eigenschaften des $(PNCl_2)_3$; der Schmelzpunkt wurde bei 110°C, der Mischschmelzpunkt mit reinem $(PNCl_2)_3$ bei 111-112°C bestimmt.

Ergebnis: Eine Steigerung der Zustandsbedingungen führte zu keiner Thiolyse des $(PNCl_2)_3$.

c) bei 110-120°C

Versuch 6

Zweck: Prüfung, ob noch höhere Temperaturen bzw. Drucke eine Umsetzung begünstigen.

Durchführung: Wie in Versuch 5 wurden 2 g $(PNCl_2)_3$ vorgegeben und 10 cm^3 H_2S einkondensiert. Im Stahlmantel wurde das Bombenrohr dann 3-4 Tage auf etwa 120°C erwärmt. Die Aufarbeitung nach dem Öffnen entsprach dem Versuch 3.

Der Chlorid-Nachweis wurde folgendermaßen durchgeführt: a) Etwas Flüssigkeit wurde bei -78°C der Falle entnommen, mit konz. HNO_3 angesäuert und mit $AgNO_3$-Lösung versetzt. Es war eine schwache Braunfärbung der Flüssigkeit bzw. sehr, sehr wenige Flöckchen braunen Niederschlags zu erkennen. b) Eine weitere Probe wurde mit konz. H_2O_2 oxydiert, um eventuelles Sulfid zu Sulfat überzuführen. Nach Ansäuern und Zugabe von $AgNO_3$-Lösung blieb ein AgCl-Niederschlag aus.
Der weiße Rückstand war nicht wasserlöslich, wurde nicht einmal benetzt. Qualitative Prüfung und Schmelzpunkt von 110°C bzw. ein Mischschmelzpunkt von 110-111°C bewiesen, daß unverändertes $(PNCl_2)_3$ vorlag.

Ergebnis: Eine Thiolyse des $(PNCl_2)_3$ konnte auch bei sehr hohen Temperaturen und Drucken nicht erzwungen werden.

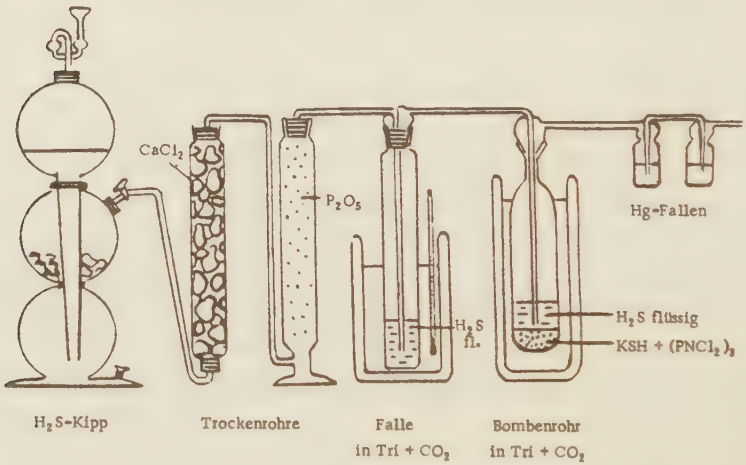
2. Versuch einer Umsetzung von $(PNCl_2)_3$ mit flüssigem H_2S unter Zusatz von KHS

a) Umsetzung bei Zimmertemperatur

Versuch 7

Zweck: Umsetzung unter Zusatz von KHS bei Zimmertemperatur. Trennung der Reaktionsteilnehmer.

Durchführung: In ein Bombenrohr wurde unter Stickstoffatmosphäre 1.80 g $(PNCl_2)_3$ und 1.40 g KHS gegeben; anschließend wurde über eine Vorkondensierfalle ca. 3 cm^3 H_2S bei -78°C in das Bombenrohr einkondensiert, das Rohr zugeschmolzen und auf Zimmertemperatur erwärmt. (Siehe Abbildung).



Man konnte beobachten, daß sich bei dieser Temperatur das ganze $(PNCl_2)_3$ löste, während das KHS unverändert am Boden des Rohres liegen blieb. Die Reaktionsdauer betrug 14 Tage.

Das Bombenrohr wurde nach dieser Zeit auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlt und geöffnet. Über ein $CaCl_2$- und P_2O_5-Trockenrohr dampfte dann im Laufe einer halben Stunde der Schwefelwasserstoff bei langsamer Erwärmung auf Zimmertemperatur ab. Unter N_2-Atmosphäre wurde dann die Festsubstanz des

Bombenrohres in eine Extraktionshülse gefüllt und in einer Soxhletapparatur mit absolutem Diäthyläther extrahiert.
Nach 9 Stunden wurde die Extraktion beendet. Von der erhaltenen ätherischen Lösung wurde der Äther über ein $CaCl_2$-Rohr abgezogen, der Rückstand getrocknet und wie das Ätherunlösliche unter Stickstoff aufbewahrt.

Ergebnis: Die nach Ablauf der Reaktionszeit erhaltenen Reaktionsprodukte wurden in einen ätherlöslichen und einen ätherunlöslichen Anteil getrennt.

Versuch 8

Zweck: Untersuchung einer ätherlöslichen und einer ätherunlöslichen Substanz.

Durchführung: Das ätherlösliche Produkt war in Wasser, soweit ersichtlich, nicht löslich. Die schwach gräuliche Substanz schwamm auf dem Wasser wie $(PNCl_2)_3$. Phosphor, Chlor und Stickstoff konnten in der Substanz ganz klar positiv erkannt werden, Schwefel hingegen nicht. Quantitative Analysen ergaben 0.0% S, 25.8% P und 56.78% Cl; das entsprach einem Verhältnis von P : Cl = 1 : 1.9. Die Annahme, daß reines $(PNCl_2)_3$ vorlag, wurde bestätigt durch einen Schmelzpunkt von 110-111°C.
Der gelblichgrüne, ätherunlösliche Rückstand war in Wasser sofort und völlig klar löslich. Reagenzglasproben auf Chlorid und Phosphat ergaben jeweils schwache positive Nachweise, während Stickstoff überhaupt nicht zu finden war.

Der qualitative Stickstoffnachweis wurde folgendermaßen ausgeführt: Die Substanz wurde gemeinsam mit einer kohlenstoffhaltigen Substanz, z.B. mit Triphenylmethan in einem Glühröhrchen mit blankem Natriummetall stark erhitzt, das bei Anwesenheit von Stickstoff entstehende Cyanid mit Wasser gelöst und mit $Fe^{II}SO_4$ und $Fe^{III}Cl_3$ nach Ansäuern mit HCl als tiefblauer Niederschlag von Berlinerblau nachgewiesen. Die Durchschnittswerte von quantitativen Analysen für Phosphor und Chlor lagen bei 1.35% bzw. 3.10% der eingewogenen Substanzmenge.

Ergebnis: Bei der ätherlöslichen Substanz handelte es sich um reines $(PNCl_2)_3$, beim ätherunlöslichen Produkt um unverändertes KHS neben Spuren von Phosphor und Chlor.

b) Umsetzung bei 55°C

Versuch 9

Zweck: Umsetzung unter Zusatz von KHS bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur.

Durchführung: In ein Bombenrohr wurden 2.1 g KHS und 1.8 g $(PNCl_2)_3$ eingewogen, das einem Molverhältnis von 6 : 1 entsprach. In der üblichen Weise wurden dann in das Rohr 6 cm^3 getrockneter H_2S einkondensiert und dieses bei -78°C zugeschmolzen. Durch anschließendes Erwärmen auf Zimmertemperatur bzw. weiter auf 55-60°C herrschte in dem Rohr 6 Tage lang ein H_2S-Druck von etwa 45 Atm. Nach dem Öffnen wurde der Bombenrohrinhalt - wie bekannt - im Soxhlet sorgfältig 25 Stunden lang extrahiert, damit das ganze $(PNCl_2)_3$ entfernt werden konnte. Nach Abzug des Äthers erhielt man als Rückstand - wie erwartet - reines $(PNCl_2)_3$. Die Phosphor-, Chlor- und Stickstoffnachweise waren eindeutig positiv, während qualitativ und quantitativ kein Schwefel gefunden werden konnte. Die Schmelzpunktbestimmung zu 109°C und ein Mischschmelzpunkt von 110-111°C bekräftigten diese Tatsachen.

Ergebnis: Wie bei Versuch 8 stellte der ätherunlösliche Teil des erhaltenen Substanzgemisches $(PNCl_2)_3$ dar.

Versuch 10

Zweck: Untersuchung einer ätherunlöslichen Substanz.

Durchführung: Die gelbgrüne, ätherunlösliche Substanz wog 2.27 g, was, die Verluste im Bombenrohr mit einbezogen, eine sichtbare Gewichtserhöhung darstellte. Schwefel, Phosphor, Chlor und Stickstoff wurden in Reagenzglasversuchen eindeutig positiv bestimmt. Die Substanz war rasch und vollständig in kaltem Wasser löslich, es konnte demnach kein noch nicht extrahiertes $(PNCl_2)_3$ mit vorhanden sein. Es mußte sich neben viel KHS um ein Thiolyseprodukt des $(PNCl_2)_3$ handeln. Quantitative Verhältnisanalysen ergaben 2.64% und 2.45% P neben 0.90% N; das entsprach einem Atomverhältnis von N : P = 1 : 1.29. Demgegenüber war der schwankende Chloridgehalt von 10.16%, 9.96%, 12.4% und 8.94% Cl überraschend hoch.

Ergebnis: In der analysierten ätherunlöslichen Substanz konnte neben viel KHS Phosphor, Stickstoff und Chlorid gefunden werden, was auf das Vorhandensein eines Thiolyseproduktes hinwies. Auf Grund der Versuchsanordnung und der Trennungsmöglichkeiten konnten jedoch keine definierten Aussagen gemacht werden.

III. Untersuchungen über das Verhalten von $(PNCl_2)_3$ gegenüber Triäthylaminhydrogensulfid

Versuch 11

Zweck: Bestimmung der Löslichkeit von $(PNCl_2)_3$ in absolutem Äther bei -78°C.

Durchführung: Ein mit 100 cm^3 abs. Äther gefülltes Schlenkrohr wurde in einer Kältemischung von Tri und CO_2-Trockeneis auf -78°C abgekühlt. Nach und nach wurde dann unter Rühren $(PNCl_2)_3$ zugegeben, bis ein Sättigungspunkt festgestellt werden konnte.

Ergebnis: In 100 cm^3 abs. Äther konnte bei einer Temperatur von -78°C ungefähr 1 g $(PNCl_2)_3$ gelöst werden.

Versuch 12

Zweck: Prüfung, ob $(PNCl_2)_3$ bei Zutropfen einer ätherischen Lösung von $(PNCl_2)_3$ in flüssigen H_2S ausfällt.

Durchführung: Einem Dreihals-Langkolben waren ein H_2S-Einleitungsrohr, ein KPG-Rührer (Mitte) und ein Tropftrichter mit Kühlmantel aufgesetzt. Nachdem in den mit einer Kältemischung gekühlten sowie mit Stickstoff gespülten Kolben genügend H_2S einkondensiert worden war, wurde langsam aus dem Tropftrichter äthergelöstes $(PNCl_2)_3$ von einer Temperatur von -78°C zugetropft. Die Lösung blieb mit oder ohne Rühren immer klar, auch als die Temperatur langsam gesteigert wurde.

Ergebnis: Äthergelöstes $(PNCl_2)_3$ blieb in flüssigem H_2S gelöst.

Versuch 13

Zweck: Prüfung, ob bei -78°C schnelle Addition von Triäthylamin an $(PNCl_2)_3$ eintritt.

Durchführung: Die Versuchsanordnung und -durchführung wurde gegenüber Versuch 12 nur insofern geändert, als nicht H_2S einkondensiert, sondern 3 cm^3 Triäthylamin unter Stickstoff in den Kolben vorgelegt und dann bis -78°C abgekühlt wurde. Nach langsamem Zutropfen von 100 cm^3 einer auf ebenfalls -78°C gekühlten ätherischen Lösung von 1 g $(PNCl_2)_3$ entstand sofort eine Trübung; alsbald konnten kleine, weiße Flöckchen erkannt werden, die als Additionsprodukt $PNCl_2 \cdot 2\ (C_2H_5)_3N$ bereits beschrieben worden sind.

Ergebnis: Bei -78°C trat sofortige Addition von $(C_2H_5)_3N$ an $(PNCl_2)_3$ ein.

Versuch 14

Zweck: Versuch einer Thiolyse des $(PNCl_2)_3$ mittels Triäthylaminhydrogensulfid.

Durchführung: In einen mit Stickstoff gespülten Dreihals-Langkolben mit H_2S-Einleitungsrohr, KPG-Rührer und Tropftrichter mit Kühlmantel wurden 5.66 cm^3 trockenes Triäthylamin eingefüllt. Das entsprach gegenüber 7.00 g $(PNCl_2)_3$ einem Molverhältnis von 2 : 1. Anschließend wurde mit einer Kältemischung bis -78°C abgekühlt und soviel H_2S einkondensiert, bis sich das weiß ausgefallene Triäthylaminhydrogensulfid wieder aufgelöst hatte. Nun wurde unter ständigem Rühren innerhalb eineinhalb Stunden eine ätherische Lösung von 7 g $(PNCl_2)_3$ zugetropft, wobei sofort eine milchige Trübung im Reaktionskolben auftrat. Nach 22stündigem Rühren wurde der Kolben aus der Kältemischung genommen und langsam auf Zimmertemperatur erwärmt, bis der ganze flüssige H_2S über ein Trockenrohr abgedampft war. Daraufhin wurde der Äther an der Wasserstrahlpumpe unter Dazwischenschalten von $CaCl_2$- und P_2O_5-Trockenrohren abgezogen und der weiße Rückstand im Soxhlet 18 Stunden lang extrahiert.

Ergebnis: Eine ätherlösliche und eine ätherunlösliche Substanz wurden erhalten.

Versuch 15

Zweck: Untersuchung einer ätherlöslichen und einer ätherunlöslichen Substanz.

Durchführung: Bei beiden Substanzen konnte qualitativ bzw. quantitativ kein Schwefel nachgewiesen werden. Der Nachweis als Ag_2S bzw. $BaSO_4$ fiel in allen Fällen negativ aus.

Die ätherlösliche Substanz war in Wasser unlöslich, ja wurde nicht einmal benetzt. Schmelzpunktbestimmungen und analytische Nachweise führten zu dem Ergebnis, daß hier unverändertes $(PNCl_2)_3$ vorlag. Die ätherunlösliche Substanz, bei der qualitativ Phosphor, Stickstoff und Chlor nachgewiesen wurden, wurde nicht mehr weiter untersucht, nachdem kein Schwefel gefunden werden konnte.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von äthergelöstem $(PNCl_2)_3$ mit Triäthylaminhydrogensulfid bei -78°C entstand sofort ein Additionsprodukt, das nicht weiter zu verwerten war.

IV. Untersuchungen über das Verhalten von geschmolzenem $(PNCl_2)_3$ gegenüber NaHS

1. Vorversuche

Versuch 16

Zweck: Prüfung, ob KHS bei 140°C zersetzt wird.

Durchführung: 2 g KHS wurden in ein Schlenkrohr gegeben und unter Stickstoff in einem Glykolbad drei Stunden lang auf eine Badtemperatur von 140°C erhitzt. Die erwärmte Luft konnte durch eine mit NaOH gefüllte Falle und 2 Hg-Fallen nach außen gelangen, während das sich eventuell bildende H_2S-Gas als NaHS in der Falle gebunden werden konnte. Eine Farbveränderung wurde nicht festgestellt. Ein Sulfidnachweis in der Natronlauge war negativ. Eine quantitative Bestimmung des erhitzten KHS ergab mit 42.91% S gegenüber 42.44% S des nicht erhitzten keine nennenswerten Abweichungen, auch nicht gegenüber den 44.42% S der Theorie.

Ergebnis: KHS erlitt beim Erhitzen auf 140°C keine nennenswerten Veränderungen.

Versuch 17

Zweck: Prüfung, ob NaHS bei 140°C zersetzt wird.

Durchführung: Entsprechend dem Versuch 16 wurde NaHS eineinhalb Stunden lang in einem Wärmebad von 140°C erhitzt. Eine Gelbfärbung der Substanz, die nach Brauer (Seite 279) eintreten sollte, oder eine Zersetzung konnte nicht beobachtet werden; der Sulfidnachweis in der Natronlauge war auch hier negativ.

Bei einer Schmelzpunktbestimmung färbte sich das NaHS gelb, schließlich orange bis dunkelbraun; es schmolz bei 350-351°C. Ein vorher nicht erhitztes NaHS ergab einen Schmelzpunkt von 353-354°C gegenüber 350°C laut Angabe. Quantitative Analysen von erhitztem und nicht erhitztem NaHS ergaben wie beim KHS in Versuch 16 keine nennenswerten Abweichungen von den 57.19% S der Theorie.

Ergebnis: Auch NaHS zersetzte sich beim Erhitzen auf 140°C nicht.

2. Versuch einer Umsetzung von geschmolzenem $(PNCl_2)_3$ mit NaHS

Versuch 18

Zweck: Versuch einer Thiolyse von $(PNCl_2)_3$ mittels NaHS.

Durchführung: 4.9 g $(PNCl_2)_3$ und 1.7 g NaHS wurden sorgfältig miteinander gemischt und unter Stickstoff in ein Schlenkrohr gefüllt. Diesem angeschlossen waren eine mit Natronlauge gefüllte Falle und 2 Hg-Fallen. Während die Temperatur des Schlenkrohres durch ein erhitztes Glykolbad auf 140°C stieg, perlte wohl etwas Gas durch die Falle, es war jedoch nur erwärmte Luft und kein H_2S, wie ein nach Beendigung des Versuches durchgeführter Sulfidnachweis erbrachte. Gleichzeitig sublimierten langsam glänzende Nadeln in den oberen kühleren Teil des Rohres ab. Unter Stickstoff wurde dann etwas von dieser Substanz abgekratzt; eine Schmelzpunktbestimmung ergab 112-113°C. Darüberhinaus wies die Unlöslichkeit in Wasser bzw. keinerlei Benetzbarkeit mit Wasser auf reines $(PNCl_2)_3$ hin. Nach 15 Stunden Laufzeit wurde der gesamte Rohrinhalt unter Stickstoff in einen Soxhlet überführt und 22 Stunden lang mit Äther extrahiert.

Versuch 19

Zweck: Untersuchung einer ätherlöslichen und einer ätherunlöslichen Substanz.

Durchführung: Das ätherlösliche Produkt wurde als $(PNCl_2)_3$ identifiziert. Schuppig-nadelige Kristalle, Wasserunlöslichkeit und schwere Aufschließbarkeit der Substanz erwiesen sich als typische Eigenschaften des $(PNCl_2)_3$. Positive Phosphor-, Stickstoff- und Chloridnachweise und quantitative Analysen von 59.5% Cl und 25.4% P sowie ein Mischschmelzpunkt von 111-112°C bestätigten diese Annahme. Bei der ebenfalls weißen, ätherunlöslichen Substanz handelte es sich neben Spuren von Phosphor, Stickstoff und Chlor um NaHS, worauf auch analytisch bestimmte Mengenverhältnisse hinwiesen. Bezüglich der quantitativen Stickstoffanalysen ist zu sagen, daß sie nicht nach der bekannten Kjeldahlmethode durchgeführt werden konnten, sondern von anderer Seite gasvolumetrisch bestimmt wurden. $(PNCl_2)_3$ sublimierte nämlich beim Aufschließen mit konzentrierter H_2SO_4 unter Zusatz von HgO und SeO_2 zum größten Teil ab. Quantitatives $(NH_4)_2SO_4$ konnte demnach nicht gewonnen werden.

Ergebnis von Versuch 18 und 19: Bei dem Versuch, $(PNCl_2)_3$ und NaHS in einem Schmelzversuch miteinander umzusetzen, konnten beide Reaktionspartner unverändert wiedergewonnen werden.

V. Untersuchungen über das Verhalten von $(PNCl_2)_3$ gegenüber NaSH im Bombenrohr bei 200°C

Versuch 20

Zweck: Die Umsetzung der beiden Reaktionspartner im Sinne einer Thiolyse.

Durchführung: Ein Bombenrohr wurde mit Stickstoff gespült, dann 3.02 g $(PNCl_2)_3$ und 3.14 g NaSH eingefüllt, während man ständig Stickstoff durch einen doppelt durchbohrten Stopfen durchleitete. Nach dem Zuschmelzen wurde das Bombenrohr im Trockenschrank erhitzt; dabei färbte sich bei langsamem Temperaturanstieg der Inhalt des Rohres um 140°C leicht gelb. Anschließend wurde die Temperatur weiter bis 200°C gesteigert, wobei sich das Reaktionsgemisch zu einer graugefärbten Masse zusammenbuk. - Ritzte man bei Zimmertemperatur das nun zu öffnende Bombenrohr an, so zersprang das Rohr an dieser Stelle unter Verpuffung von Gasen. Neben einem deutlichen Geruch von Chlorwasserstoff trat ein knoblauchartig riechendes Gas auf. - In diesem Versuch wurde deshalb das Bombenrohr nach 60stündigem Erhitzen in flüssige Luft gestellt, geöffnet, dann sofort an eine mit essigsaurer $AgNO_3$-Lösung gefüllte Falle angeschlossen und anschließend langsam auf Zimmertemperatur erwärmt. Dabei trat eine verhältnismäßig geringe Gasentwicklung auf, die sich durch kleine, die Fallenflüssigkeit durchperlende Bläschen bemerkbar machte. Während der langsamen Temperatursteigerung beschlug sich das in die Fallenflüssigkeit eintauchende Zuleitungsrohr der Bombe mit einem metallisch glänzenden schwarzbraunen Niederschlag, der sich seiner rein äußerlichen Beschaffenheit nach deutlich von einem Ag_2S-Niederschlag unterschied. Gleichzeitig trat in der essigsauren $AgNO_3$-Lösung eine stärkere weiße Trübung auf, die nach genügendem Zusatz von konz. Ammoniak verschwand.

Ergebnis: Beim Öffnen des Bombenrohres, nach 60stündigem Erhitzen der beiden Reaktionspartner, trat bei geringer Gasentwicklung neben Chlorwasserstoff ein knoblauchartig riechendes Gas auf, das mit essigsaurer $AgNO_3$-Lösung einen metallisch glänzenden Niederschlag zu bilden vermag.

1. Die Untersuchung eines ätherlöslichen und eines ätherunlöslichen Produktes

Versuch 21

Zweck: Trennung der Reaktionsprodukte.

Durchführung: Die festgebackene Substanz wurde unter einer Stickstoffbrause aus dem Bombenrohr gekratzt, in eine Extraktionshülle gegeben und anschließend im Soxhlet, der zuvor mit Stickstoff gespült wurde, extrahiert. Als Lösungsmittel wurde Äther verwendet, der vor dem Gebrauch mehrere Tage über Natrium stand und dann mit Lithiumalanat in einer Umlaufapparatur sowohl völlig wasserfrei gemacht als auch mit Stickstoff gesättigt wurde. Die Extraktion dauerte 18 Stunden an. In der Extraktionshülse befand sich ein graues uneinheitliches Produkt, das unter Stickstoff aufbewahrt und dessen Gewicht zu 4.3 g bestimmt wurde. Die klare, ätherische Lösung wurde unter Zwischenschaltung eines $CaCl_2$- und P_2O_5-Trockenrohres an ein Wasserstrahlvakuum von 11 Torr angeschlossen und so vom Lösungsmittel befreit. Im Kolben blieb eine hellbraune, pappige Substanz zurück, die zu 1.3 g gewogen und unter Stickstoff aufbewahrt wurde.

Ergebnis: Man erhielt eine ätherlösliche und eine ätherunlösliche Substanz.

Versuch 22

Zweck: Untersuchung des ätherlöslichen Produktes.

Durchführung: Das Produkt war sowohl im kalten wie im heißen Wasser bis auf eine Trübung löslich, während es sich in abs. Äther nicht mehr löste. Die wäßrige Lösung reagierte stark sauer.
Gab man zur unfiltrierten, wäßrigen Lösung $AgNO_3$-Lösung, so fiel ein schwarzer Niederschlag von Ag_2S aus. Fügte man desweiteren zur Lösung 1-2 ccm konz. HNO_3 und Ammoniummolybdatlösung, so erhielt man nach kurzem Erwärmen einen gelben Niederschlag von $(NH_4)_3(PO_4(Mo_3O_9)_4$ aq, während Stickstoff nach Zusatz von Natronlauge als Ammoniak erkannt wurde. Oxydierte man das Produkt mit einer alkalischen 30%igen H_2O_2-Lösung und säuerte die erhaltene klare Lösung mit HNO_3 an, so erhielt man nach Zugabe von Silbernitratlösung einen weißen Niederschlag von Silberchlorid.

Die uneinheitliche, hygroskopische Substanz wurde anschließend quantitativ in Bezug auf Phosphor, Chlorid, Stickstoff und Schwefel untersucht. Der Phosphor, Schwefel- und Chloridgehalt wurde aus einer Einwaage quantitativ analysiert. Es ergaben sich folgende Werte:

Chlorid	=	4.14%	3.92%
Phosphor	=	25.10%	25.70%
Stickstoff	=	4.55%	
Schwefel	=	15.30%	15.10%

Daraus läßt sich ein Verhältnis von Cl : N : S : P = 1 : 2.86 : 4.16 : 7.26 formulieren.

Ergebnis: In der ätherlöslichen, pappigen Substanz konnte Phosphor, Schwefel, Stickstoff und zu einem geringen Prozentsatz Chlorid nachgewiesen werden. Das Aussehen der Substanz sowie die Analysenwerte zeigten deutlich, daß es sich um ein uneinheitliches Produkt handelte.

Versuch 23

Zweck: Untersuchung des ätherunlöslichen Produktes.

Durchführung: Das graue, uneinheitliche Produkt war zum Teil in kaltem wie heißem Wasser löslich. Die wäßrige Lösung reagierte stark sauer. Einem Teil der Substanz wurde genügend kaltes Wasser hinzugefügt, das Gemisch tüchtig geschüttelt und sowohl die filtrierte, klare wäßrige Lösung, als auch ihr Rückstand qualitativ untersucht.

Wäßriges Filtrat: Die saure Lösung ergab nach Zusatz von $AgNO_3$-Lösung eine schwarze Ag_2S-Fällung, nach Zusatz von konz. NaOH trat eine schwache Ammoniakentwicklung auf. Auch Phosphor und Chlorid wurden in der Lösung als geringer $(NH_4)_3(PO_4(Mo_3O_9)_4$ aq bzw. nach Oxydation des Sulfids zu Sulfat als AgCl-Niederschlag positiv erkannt.

Rückstand: Der Rückstand löste sich zum größten Teil in kochendem Wasser, völlige Lösung der Substanz wurde selbst nicht durch mehrminütiges Kochen mit konz. HNO_3 erreicht. Nach einem alkalischen Aufschluß mit Na_2O_2 ließ sich Schwefel geringfügig als $BaSO_4$, Phosphor als $(NH_4)_3(PO_4(Mo_3O_9)_4$ aq und Chlorid als AgCl-Niederschlag nachweisen. Desgleichen verlief ein Stickstoffnachweis positiv.

Ein größerer Teil des ätherunlöslichen Produktes, das in kleinen harten Brocken vorlag, wurde in einer Reibschale zerkleinert und solange mit jeweils neuen Mengen kalten Wassers geschüttelt bzw. gewaschen, bis die Waschflüssigkeit so gut wie keine Chloridreaktion mehr zeigte. Der zurückbleibende, getrocknete Rückstand war ein graues uneinheitliches Pulver, dessen Ausbeute 130 mg betrug. Das Pulver war, wie zu erwarten, in kaltem wie heißem Wasser nicht mehr löslich. - In einem Handversuch wurde ein kleiner Anteil des Pulvers mit verdünnter

Natronlauge und 30 % H_2O_2-Lösung versetzt. Selbst nach mehrminütigem Kochen gelang es nicht, die Substanz völlig aufzuschließen. In dem erhaltenen Filtrat konnten Phosphor als $(NH_4)_3(PO_4(Mo_3O_9)_4$ aq und Schwefel sowie Chlorid äußerst schwach als $BaSO_4$, bzw. AgCl-Niederschlag erkannt werden. Stickstoff wurde als Berlinerblau nachgewiesen.

Das graue Pulver wurde quantitativ in Bezug auf Schwefel, Phosphor, Chlorid und Stickstoff analysiert. Da die Ausbeute der Substanz sehr gering war, wurden Schwefel, Phosphor und Chlorid aus einer Einwaage bestimmt, der Stickstoff von anderer Seite nach einem Mikroverfahren analysiert. Die quantitative Bestimmung ergab: P = 44.7%; S = 4.75%; Cl = 0.8%; N = 24.5%.

Daraus folgt für Phosphor, Schwefel, Chlorid und Stickstoff ein Verhältnis von Cl : S : P : N = 1 : 6.6 : 64 : 77.

Ergebnis: Die Untersuchung zeigte, daß es sich bei dem ätherunlöslichen Produkt um ein Substanzgemisch handelt. Durch Abtrennung der wasserlöslichen Anteile konnte keine reine Substanz erhalten werden.

Versuch 24

Zweck: Die Abtrennung einer reinen Substanz vom ätherunlöslichen Produkt durch Sublimation.

Durchführung: Ca. 100 mg Substanz wurden in ein mit Stickstoff vorgespültes Schlenkrohr gegeben und dieses an ein Ölpumpenvakuum angeschlossen. Dabei trat keine äußerlich sichtbare Veränderung des Produktes auf. Man erwärmte deshalb das Schlenkrohr langsam in einem Ölbad. Die Substanz, die sich im Laufe der Temperatursteigerung etwas dunkler tönte, zersetzte sich bei einer Ölbadtemperatur von 190-200°C.

Ergebnis: Bei dem Versuch einer Sublimation trat Zersetzung des Produktes ein. Es konnte kein Sublimationsprodukt isoliert werden.

Zusammenfassung der Ergebnisse: Die Ergebnisse der Versuche 8-12 zeigen, daß keine bestimmbaren, von einander zu trennende Reaktionsprodukte vorlagen, sondern heterogene Gemische auftraten, die keine Aussagen über die mögliche Zusammensetzung und Beschaffenheit eines Thiolyseproduktes zuließen.

VI. Untersuchungen über das Verhalten von $(PNCl_2)_3$ gegenüber NaHS in geeigneten Lösungsmitteln

1. Versuche mit Dimethylsulfoxyd

Versuch 25

Zweck: Trocknung und Reinigung von Dimethylsulfoxyd.

Durchführung: Dimethylsulfoxyd wurde mit $CaCl_2$ vorgetrocknet und in einem Einhals-Rundkolben über eine geeignete Kolonne abdestilliert. Nach einer zweimaligen Destillation war die Reinheit des Lösungsmittels sichergestellt.

Ergebnis: Ca. 400 cm^3 Dimethylsulfoxyd standen für weitere Versuche zur Verfügung.

Versuch 26

Zweck: Prüfung der Löslichkeit von $(PNCl_2)_3$ und NaHS bzw. Na_2S in Dimethylsulfoxyd.

Durchführung: Zu einer Spatelspitze $(PNCl_2)_3$ wurden etwa 3 bis 4 cm^3 gereinigtes Dimethylsulfoxyd gegeben; es löste sich erst beim Erwärmen auf 40^0C. Dabei trat eine starke Wärmeentwicklung auf; die Lösung färbte sich ziemlich schnell gelb, um anschließend in eine braungefärbte, leicht viskose Lösung überzugehen, die über Nacht zu einer stark viskosen Masse erstarrte. Wurde die $(PNCl_2)_3$-haltige Dimethylsulfoxydlösung beim Auftreten der Wärmeentwicklung sofort abgekühlt, erhielt man eine wasserklare Flüssigkeit, die langsam zu einer leicht trüben, zäh viskosen Masse erstarrte. Vermutlich handelte es sich bei diesem Vorgang um eine beim Dimethylsulfoxyd bekannte Solvatbildung.

Wurde Dimethylsulfoxyd zu etwas NaHS gegeben, so löste sich NaHS allem Anschein nach nicht. Der schwach gelbgefärbte Flüssigkeitsanteil auf Sulfid geprüft, ergab nur eine äußerst geringfügige Sulfidfällung. Beim Erwärmen eines Gemisches von NaHS und Dimethylsulfoxyd auf Siedetemperatur war noch weniger Sulfid im Lösungsmittel gelöst, als in der Kälte.

Mit Na_2S wurden die gleichen Bestimmungen durchgeführt; war das NaHS fast nicht löslich, so war das Na_2S so gut wie gar nicht mehr löslich.

Ergebnis: NaHS bzw. Na_2S waren im Dimethylsulfoxyd nahezu unlöslich. $(PNCl_2)_3$ löste sich bei ungefähr 40^0C unter Auftreten einer beträchtlichen Wärmeentwicklung. Die dabei erhaltene, stark viskose Masse war für eine Umsetzung nicht

geeignet. Es konnte demnach mit Dimethylsulfoxyd als Lösungsmittel kein erfolgversprechender Versuch gemacht werden.

2. Versuch einer Umsetzung von $(PNCl_2)_3$ mit NaHS in Acetonitril

a) Trocknung und Reinigung von Acetonitril

Versuch 27

Zweck: Absolutierung von Acetonitril.

Durchführung: 1 l Acetonitril wurde mehrere Tage über $CaCl_2$ stehend vorgetrocknet, schließlich in einem Einhals-Rundkolben über ca. 60-70 g P_4O_{10} Rückfluß gekocht und nach 3 Stunden in einen Kolben destilliert. Diese Behandlung wurde 5mal durchgeführt. Laut Angabe sollte dieser Prozeß so oft wiederholt werden, bis keine Gelbfärbung des P_4O_{10} mehr beobachtet werden konnte. Wie die Erfahrung zeigte, war das praktisch nicht durchführbar, da auch nach wiederholtem Male noch Gelbfärbung auftrat. Letzte Spuren von P_4O_{10} in Acetonitril wurden durch Destillation über wasserfreiem K_2CO_3 entfernt und anschließend das erhaltene Acetonitril einer letzten Destillation ohne ein Trockenmittel unterworfen, wobei das Lösungsmittel bei 81°C konstant überging.

Ergebnis: Die Ausbeute an absolutem Acetonitril betrug ungefähr 900 cm^3.

b) Lösungsversuche mit abs. Acetonitril

Versuch 28

Zweck: Prüfung der Löslichkeit von $(PNCl_2)_3$ und NaHS bzw. Na_2S in absolutem Acetonitril.

Durchführung: Wurde zu einer Spatelspitze $(PNCl_2)_3$ etwa 7 bis 10 cm^3 absolutiertes Acetonitril gegeben, so konnte deutliche Löslichkeit des $(PNCl_2)_3$ beobachtet werden. Beim Erhitzen bis nahe an den Siedepunkt des Acetonitrils (81.6°C) löste sich das $(PNCl_2)_3$ völlig, fiel jedoch beim Abkühlen wieder teilweise aus. Quantitativ lösten sich bei Zimmertemperatur ca. 1 g $(PNCl_2)_3$ in 40 cm^3 Acetonitril. NaHS wurde in absolutiertem Acetonitril bei Zimmertemperatur 1-2 Minuten geschüttelt, filtriert und das Filtrat mit einigen Tropfen verdünnter HNO_3 versetzt. Dabei trat eine leichte Trübung auf: mit $AgNO_3$ ergab sich deutliche Ag_2S-Fällung. Wurde NaHS in abs. Acetonitril erhitzt und der Inhalt des Reagenzglases anschließend filtriert, so entstand bei einem Sulfidnachweis ein geringerer Nieder-

schlag. Na_2S zeigte in allen analogen Versuchen schlechtere Löslichkeit als NaHS.

Eine Spatelspitze NaCl in abs. Acetonitril erhitzt, zeigte nach Filtration des Gemisches, Ansäuern mit verdünnter HNO_3 und $AgNO_3$-Zugabe keinerlei AgCl-Fällung.

Schließlich wurde noch in einem Handversuch eine Lösung von NaHS und eine Lösung von $(PNCl_2)_3$ in Acetonitril zusammengegeben. Es wurde kein Niederschlag beobachtet.

Ergebnis: Bei Zimmertemperatur löste sich 1 g $(PNCl_2)_3$ in ca. 40 cm^3 Acetonitril, dagegen war NaSH in dem Lösungsmittel nur teilweise löslich. Beim Zutropfen einer NaHS-haltigen Acetonitrillösung zu einer $(PNCl_2)_3$-haltigen Acetonitrillösung konnte kein NaCl-Niederschlag erkannt werden. Da jedoch die Möglichkeit einer Zeitreaktion bestand, wurde ein Versuch mit Acetonitril als Lösungsmittel unternommen.

c) Reaktionsverlauf und Ergebnis

Versuch 29

Zweck: Umsetzung von $(PNCl_2)_3$ mit NaSH in abs. Acetonitril.

Durchführung: 2.16 g $(PNCl_2)_3$ gelöst in ca. 110 ml abs. Acetonitril wurden unter Luftabschluß zu einer Suspension von 2.1 g NaSH in 110 ml abs. Acetonitril getropft, nachdem vorher sowohl das Reaktionsgefäß als auch das Lösungsmittel gut mit trockenem Stickstoff durchspült worden waren. $(PNCl_2)_3$ und NaSH lagen im Molverhältnis 1 : 6 vor. Dem Reaktionsgefäß angeschlossen wurde eine mit Natronlauge gefüllte Falle und ein Hg-Ventil.

Die Reaktionslösung, die bei Zimmertemperatur mit einem Magnetrührer eine Woche gerührt wurde, färbte sich bereits nach kurzer Zeit schwach gelb und ging dann später in eine tiefgelbe Farbe über. Die Untersuchung der Fallenflüssigkeit zeigte, daß keine H_2S-Entwicklung stattgefunden hatte; ein Sulfid- bzw. Sulfatnachweis fiel negativ aus. Das im Reaktionsgefäß befindliche Reaktionsgemisch wurde nun mit einer G_4-Fritte in einen feinkörnigen, weißen Rückstand und in einen Flüssigkeitsanteil getrennt. Zur Entfernung des eventuell anhaftenden $(PNCl_2)_3$ wurde der Rückstand mit ca. 50 ccm stickstoffgesättigtem Acetonitril gewaschen, und die Waschflüssigkeit in die Acetonitrillösung abgezogen. Die Substanz wurde am Ölpumpenvakuum getrocknet und anschließend gewogen. Die Ausbeute betrug 2.98 g.

Die Substanz löste sich in kaltem Wasser mit schwach alkalischer Reaktion. Sie war nicht brennbar und zersetzte sich bei höheren Temperaturen teilweise. Es konnten in ihr Natrium, Sulfid, Chlorid, Phosphor und Stickstoff, letzterer nach Zusatz von Natronlauge, als Ammoniak nachgewiesen werden. Eine quantitative Bestimmung in Bezug auf Phosphor, Schwefel, Stickstoff, Natrium und Chlorid ergab folgende Werte:

Phosphor	= 6.78%	6.92%	Natrium	= 31.2%	31.9%
Schwefel	= 7.33%	7.46%	Chlorid	= 45.5%	45.7%
Stickstoff	= 3.36%				

Mit diesen Zahlen läßt sich für Phosphor, Schwefel und Stickstoff ein Verhältnis P : S : N = 1 : 1.03 : 1.07 aufstellen, für Natrium und Chlorid ein Verhältnis Cl : Na = 1 : 1.06.

Die etwas getrübte Acetonitrillösung wurde bei 12 mm Hg unter Dazwischenschaltung eines $CaCl_2$- und P_2O_5-Trockenrohres an der Wasserstrahlpumpe vorsichtig abgezogen. Dabei blieb eine klebrige, bräunlichgefärbte, uneinheitliche Substanz zurück, die anschließend 5 Stunden mit abs. Äther extrahiert wurde. Zog man von der erhaltenen Ätherlösung das Lösungsmittel ab, so erhielt man keinen Rückstand.

Die ätherunlösliche Substanz, die auch nach der Extraktion noch klebrig und uneinheitlich war, wurde für eine Stunde an ein Ölpumpenvakuum angeschlossen und so vom anhaftenden Äther befreit.

Das Produkt löste sich etwas in kaltem wie heißem Wasser. Selbst in kalter konz. Salpetersäure konnte keine Lösung erreicht werden. Nach einem alkalischen Aufschluß der Substanz mit Natriumperoxyd in wäßriger Lösung wurde Schwefel als Bariumsulfat, Phosphor als $(NH_4)_3(PO_4(Mo_3O_9)_4$ aq und Chlorid als Silberchlorid nachgewiesen. Stickstoff wurde als Berlinerblau qualitativ bestimmt.

Eine Bestimmung von Phosphor und Schwefel aus einer Einwaage ergab folgende Werte:

Phosphor	= 30.52%	31.13%	Schwefel	= 15.4%	16.0%

Das Atomverhältnis von Schwefel und Phosphor beträgt S : P = 1 : 2.04.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von $(PNCl_2)_3$ mit NaSH in abs. Acetonitril wurde im Lösungsmittel als unlöslicher Rückstand Phosphor, Schwefel und Stickstoff und zu einem höheren Prozentsatz Chlorid und Natrium nachgewiesen, wobei das Verhältnis von P : S : N = 1 : 1.03 : 1.07 bzw. von Cl : Na = 1 : 1.06 ist. Die Summe

der gefundenen Prozentzahlen beträgt 95.32%. Die restlichen Prozente von 4.68% sind dem Lösungsmittel Acetonitril zuzuordnen, mit dem die acetonitrilunlösliche Substanz behaftet war. Aus den Verhältniszahlen sowie der Löslichkeit der Substanz in Wasser ergibt sich, daß eine Thiolyse des $(PNCl_2)_3$ unter Bildung von Kochsalz stattgefunden hat, wenn auch auf Grund fehlender Trennungsmöglichkeiten keine genauen Angaben gemacht werden können.
Betreffs des in Acetonitril gelösten Produktes muß angenommen werden, daß bei der Umsetzung von $(PNCl_2)_3$ mit NaSH eine partielle Reaktion mit dem Lösungsmittel eingetreten ist, was die starke Gelbfärbung der Lösung, sowie die Beschaffenheit und das Aussehen der Substanz klar zu erkennen gaben. Demnach war es nicht möglich, weitere Schlußfolgerungen aus dem acetonitrillöslichen Anteil für die Zusammensetzung des acetonitrillöslichen Thiolyseproduktes zu ziehen.

3. Versuch einer Umsetzung von $(PNCl_2)_3$ mit NaSH in Diglyme

a) Trocknung und Reinigung von Diglyme

Versuch 30

Zweck: Absolutierung von Diglyme.

Durchführung: Ca. 250 ml käuflichen Diglymes, die mit $CaCl_2$ vorgetrocknet worden waren, wurden mit ca. 10 g metallischen Natriums versetzt und anschließend 3 Stunden am Rückfluß gekocht. Eine völlige Entwässerung des stark wasserhaltigen Diglymes wurde durch die Siedetemperatur des Lösungsmittels gewährleistet, bei der sich das Natrium geschmolzen im Kolben befindet und so immer wieder eine neue Oberfläche zu bilden vermag. Nach 3 Stunden ließ man den Inhalt des Kolbens in einem N_2-Strom abkühlen und destillierte dann nach dem Anschluß an ein Wasserstrahlvakuum und unter Dazwischenschaltung eines $CaCl_2$-P_4O_{10}-Trockenrohres das Lösungsmittel bei 61°C ab. Damit sich das Lösungsmittel weiterhin in N_2-Atmosphäre befindet, wurde bei der Destillation an die Siedekapillare eine N_2-Zuleitung angeschlossen und das erhaltene Destillat unter Ausschluß von Luftsauerstoff aufbewahrt.

Ergebnis: Die Ausbeute des absolutierten und gereinigten Diglymes betrug 230 ml.

b) Lösungsversuche mit abs. Diglyme

Versuch 31

Zweck: Lösungsversuche in abs. Diglyme.

Durchführung: In einem Reagenzglas wurde abs. Diglyme mit einer Spatelspitze $(PNCl_2)_3$ versetzt, nach kurzem Schütteln des Substanzgemisches löste sich das $(PNCl_2)_3$ im Lösungsmittel. Eine quantitative Untersuchung zeigte, daß sich 1 g $(PNCl_2)_3$ in 35 ml abs. Diglyme lösten. Erwärmte man eine weitere Probe für kurze Zeit, so erhöhte sich augenscheinlich die Löslichkeit des $(PNCl_2)_3$ im Lösungsmittel. Zu einer Spatelspitze NaSH wurden ca. 15 ml abs. Diglyme gegeben. Nach kräftigem Schütteln des Gemisches löste sich das NaSH teilweise, was ein positiver Sulfidnachweis in der filtrierten Diglymelösung bewies. Na_2S löste sich in abs. Diglyme schlechter, wie vergleichende Sulfidfällungen von NaSH und Na_2S in der jeweils filtrierten Lösung zeigten. Wurde NaSH bzw. Na_2S in abs. Diglyme erhitzt, so hatte dies für die beiden Substanzen eine verminderte Löslichkeit im Lösungsmittel zur Folge. Ca. 100 mg NaSH wurden mit ca. 25 ml abs. Diglyme versetzt und anschließend das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum bei 37.5°C bis 38°C abdestilliert, dabei zersetzte sich das NaSH oberflächlich, d.h. es färbte sich braun. Das abdestillierte Diglyme war schwach sulfidhaltig. Die Zersetzungsprodukte lösten sich nicht in abs. Diäthyläther. Gab man eine Spatelspitze NaCl zum abs. Lösungsmittel, so konnte in der filtrierten Lösung weder bei Zimmertemperatur, noch nach dem Erhitzen des Substanzgemisches Chlorid nachgewiesen werden.

Ergebnis: $(PNCl_2)_3$ ist in abs. Diglyme gut löslich. NaSH löst sich teilweise in dem Lösungsmittel, Na_2S hingegen im geringeren Maße als NaSH. Durch Erhitzen der Substanzen im Lösungsmittel wird die Löslichkeit herabgesetzt. NaCl ist sowohl bei Zimmertemperatur als auch bei erhöhter Temperatur im abs. Diglyme unlöslich.

c) Reaktionsverlauf und Ergebnis

Ansatz I

Versuch 32

Zweck: Die Umsetzung von trimerem Phosphornitrilchlorid mit Natriumhydrogensulfid in abs. Diglyme.

Durchführung: 2.1 g reines NaSH wurden unter N_2-Atmosphäre in einen Rundkolben gebracht und mit ca. 100 ml N_2-gesättigtem abs. Diglyme versetzt. In einem Tropftrichter mit N_2-Ansatz wurde dann eine Lösung von 2.2 g $(PNCl_2)_3$ in ca. 100 ml N_2 gesättigtem abs. Diglyme bereitet (im ganzen wurden 190.98 g Diglyme verbraucht), und die Lösung mit Hilfe eines trockenen N_2-Stromes zur Aufschlämmung im Rundkolben tropfenweise durchgedrückt. Für Ausschluß von Luftsauerstoff innerhalb der Apparatur sorgte ein Hg-Ventil, das dem Rundkolben angeschlossen war. Während des Zutropfens wurde die Aufschlämmung mit einem Magnetrührer gerührt. Anschließend, nachdem die ätherische $(PNCl_2)_3$-Lösung gänzlich zugeführt worden war, wurde die Apparatur unter Einführung eines Schliffstöpsels an Stelle des Tropftrichters vereinfacht. Bereits nach kurzer Zeit beobachtete man eine schwach grünliche Verfärbung der Flüssigkeit. Waren ca. 12 Stunden verstrichen, so bemerkte man, daß die grünliche Färbung in ein helles Gelb umgeschlagen war. Insgesamt wurde das Reaktionsgemisch eine Woche lang gerührt und eine weitere Woche ruhig stehen gelassen.

Die Trennung der Diglymelösung von dem festen Bestandteil der Versuchslösung geschah mit einer G_3-Fritte, die an ein schwaches Wasserstrahlvakuum angeschlossen war. Vor dem Gebrauch war die Fritte mit N_2 gespült worden. Da das Filtrat schwach getrübt war und sich alsbald ein schleimiger Niederschlag absetzte, wurde unter den gleichen Bedingungen nochmals durch eine G_4-Fritte filtriert. Auch in diesem Filtrat fiel nach kurzer Zeit wieder ein ähnlicher Niederschlag in geringer, nicht faßbarer Menge aus.

aa) Untersuchung des diglymeunlöslichen Produktes

Das diglymeunlösliche Festprodukt war noch sehr klebrig. Trotz wechselnder Zufuhr von trockenem N_2 und Anschluß an ein Wasserstrahlvakuum änderte sich an der äußeren Beschaffenheit der Substanz nichts. Das Produkt wurde deshalb in einen Soxhlet mit abs. Diäthyläther, der in einer Umlaufapparatur mit N_2 gesättigt und mit Lithiumalanat getrocknet worden war, 8 Stunden extrahiert. Nach der Extraktion wurde die Substanz unter N_2 in ein Schlenkrohr gebracht und der anhaftende Äther mit trockenem N_2 fortgeblasen, bis der Geruch des Lösungsmittels verschwunden war.

Untersuchung der Diäthylätherlösung

Als Rückstand der Ätherlösung fand man nach vorsichtigem Abzug des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum ca. 0.5-1 ml einer leicht viskosen Flüssigkeit

sowie geringste Mengen einer silikonartigen Substanz. Die Flüssigkeit, die auf Grund ihres spezifischen Geruches als Diglyme identifiziert wurde, enthielt ebenso wie die Festsubstanz keinerlei Schwefel, während Phosphor, Stickstoff und Chlorid in letzterer äußerst schwach positiv nachgewiesen werden konnten. Die Substanz löste sich nicht in Wasser und verhielt sich wie $(PNCl_2)_3$, d.h. sie wurde nicht von Wasser benetzt.

Untersuchung der diglyme- bzw. diäthylätherunlöslichen Substanz

Ausbeute: 2.06 g. Die als weißes Pulver zu bezeichnende Substanz löste sich sowohl in heißem wie auch in kaltem Wasser völlig. Sie war - soweit ersichtlich - nicht brennbar und zersetzte sich bei höheren Temperaturen in keinem bestimmbaren Temperaturbereich. Erst bei beginnender Rotglut kamen die Zersetzungsprodukte zum Schmelzen. In der Substanz konnte Schwefel als Sulfid, Phosphor und Chlorid nach Aufoxydation mit Na_2O_2 positiv nachgewiesen werden. Bei Zugabe von NaOH zur Festsubstanz wurde Stickstoff schwach als Ammoniak erkannt. Der Nachweis von Natrium als Flammprobe verlief ebenso positiv. Die quantitativen Analysen von Schwefel als $BaSO_4$, Phosphor als $Mg_2P_2O_7$, Chlorid als AgCl und Natrium als Na_2SO_4 sowie von Stickstoff in einer gasvolumetrischen Bestimmung zeigten folgende Ergebnisse:

Schwefel	= 6.7 %	6.3%	Natrium	= 31.0%	30.9%
Phosphor	= 6.7 %	6.4%	Chlorid	= 45.9%	45.3%
Stickstoff	= 3.13%				

Aus den erhaltenen Prozentzahlen errechnet sich für Chlor und Natrium ein Verhältnis von Cl : Na = 1 : 1.04 und für Schwefel, Phosphor und Stickstoff ein Verhältnis von S : P : N = 1 : 1.03 : 1.07.

Ergebnis: Im diglymeunlöslichen Teil der Versuchslösung erhielt man neben Spuren von $(PNCl_2)_3$ ein Produkt, dessen Verhältniszahlen Cl : Na = 1 : 1.04 und S : P : N = 1 : 1.03 : 1.07 sind.

Versuch 33

Zweck: Die Untersuchung der Löslichkeit der diglymeunlöslichen Substanz in abs. Äthanol.

Durchführung: Eine Spatel Substanz wurde mit ca. 5 ml abs. Äthanol versetzt, das Gemisch tüchtig geschüttelt und anschließend filtriert.
Filtrat: Das Filtrat zeigte nach Zusatz von destilliertem Wasser eine neutrale

Reaktion. In der Lösung konnte Schwefel weder als Sulfid, noch als Thiosulfat nachgewiesen werden. Oxydierte man die Lösung mit Na_2O_2 auf, so erhielt man in der angesäuerten Lösung nach Zusatz von $BaCl_2$ keinen $BaSO_4$-Niederschlag. Ebenso verlief der Nachweis für Natrium, Chlorid, Phosphor und Stickstoff negativ.
Rückstand: Der Rückstand zeigte alle Nachweisreaktionen, die für die diglymeunlösliche Substanz bereits festgestellt worden sind. Erhitzte man ein Gemisch von diglymeunlöslicher Substanz und abs. Äthanol zum Sieden, so ergab die Untersuchung des Filtrates bzw. des Rückstandes das gleiche Ergebnis, wie im vorangegangenen Lösungsversuch.

Ergebnis: Die diglyme- bzw. diäthylätherunlösliche Substanz löste sich nicht in abs. Äthanol.

Versuch 34

Zweck: Die Isolierung einer reinen Substanz aus dem diglymeunlöslichen Produkt durch vorsichtiges Erhitzen im Ölpumpenvakuum.

Durchführung: Rund 300 mg Substanz wurden in ein Sublimationsrohr eingefüllt und das Gefäß anschließend an ein Ölpumpenvakuum angeschlossen. Dabei trat äußerlich keine sichtbare Veränderung der Substanz auf. Man erwärmte deshalb das Sublimationsgefäß vorsichtig in einem Ölbad. Es trat bis zu einer Badtemperatur von 260°C kein Sublimationsprodukt auf.

Ergebnis: Aus der diglymeunlöslichen Substanz ließ sich unter den angegebenen Versuchsbedingungen kein Sublimationsprodukt erhalten.

bb) Untersuchung der Diglymelösung

Versuch 35

Zweck: Die Untersuchung der in abs. Diglyme gelösten Produkte.

Durchführung: Die Diglymelösung, die - wie bereits beschrieben - aus der Versuchslösung durch Abtrennung des diglymeunlöslichen Anteils erhalten wurde, wog 187.502 g. Schon nach kurzer Zeit fiel aus der anfänglich trüben Lösung wiederum ein feiner, weißer Niederschlag aus, der wegen seiner geringen Menge nicht abfiltriert wurde. Statt dessen wurde die Diglymelösung 14 Tage unter N_2-Atmosphäre stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte sich am Boden des Gefäßes eine etwas größere Menge weißen Niederschlages abgesetzt, der sich von der jetzt klar darüber stehenden Flüssigkeit deutlich sichtbar abtrennte.

Untersuchung der klaren, über dem Niederschlag stehenden Diglymelösung

Ca. 10 ml der Lösung wurden unter N_2 aus dem diglymelöslichen Anteil abpipettiert und qualitativ untersucht.

Zu 3-4 ml Diglymelösung wurden ccm-weise 5-7 ml Wasser gegeben und das Gemisch jeweils gut durchgeschüttelt. Dabei blieb nach der Entmischung sowohl der Ätheranteil, wie auch der wäßrige Anteil völlig klar. Die Lösung zeigte eine schwach saure Reaktion und ergab nach Zusatz einer $AgNO_3$-Lösung einen eindeutigen Thiosulfatnachweis. In der Lösung konnte Phosphor, Chlorid und Stickstoff in der üblichen Art und Weise nachgewiesen werden. Auch ein Natriumnachweis verlief positiv. Anschließend wurde der Phosphor-, Schwefel-, Chlorid- und Natriumgehalt der klaren Diglymelösung quantitativ analysiert.
Zu diesem Zweck wurde unter N_2 eine bestimmte Menge Diglymelösung in einen gut verschließbaren Erlmeyerkolben eingewogen und dann mit 1-2 Spatel Na_2O_2 sowie mit rund 20 ml Wasser versetzt. Die alkalisch reagierende, wäßrige Lösung wurde nun vorsichtig zum Sieden erhitzt und so lange gekocht, bis der typische Diglymegeruch nicht mehr wahrnehmbar war. Beim Kochen der Lösung ist unbedingt vorsichtig zu arbeiten, denn der leicht brennbare Äther, der sich ja nur teilweise mit dem zugesetzten Wasser mischt, verursacht gerne einen Siedeverzug. Mit der oxydativ aufgeschlossenen Lösung wurden dann die üblichen Fällungsreaktionen zur quantitativen Analyse von Phosphor, Schwefel, Chlorid und Natrium durchgeführt.

Wie sich herausstellte, konnte der Phosphor in der Lösung nicht als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt werden. Die Analysen ergaben nicht nur einen viel zu hohen Phosphorwert, was besagen soll, daß weit mehr Phosphor gefunden wurde, als in der Lösung theoretisch gefunden werden konnte; sie zeigten auch bei verschiedenen Einwaagen sehr unterschiedliche prozentuale Phosphorgehalte.
Ein Blindversuch mit reinem bzw. abs. Diglyme bestätigte, daß Phosphor in einer Diglymelösung nicht als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt werden durfte: Abs. Diglyme wurde zu diesem Zweck in der bereits beschriebenen Weise unter Zusatz von Na_2O_2 und Wasser einige Zeit gekocht und die erkaltete Lösung entsprechend der Vorschrift für Phosphor-Bestimmungen mit einer Magnesium-Ammoniumchloridlösung versetzt. Die Lösung war nach dem Zusatz des Fällungsreagenzes noch klar, über Nacht trat jedoch ein voluminöser Niederschlag auf. Kochte man eine solche klare Lösung, so erhielt man die Fällung sofort. Diese Verhaltensweise des reinen Diglymes bewies, daß eine Phosphorbestimmung in Diglyme als $Mg_2P_2O_7$ nicht geeignet war.

Versuche zur quantitativen Bestimmung von Phosphor in abs. Diglyme mit dem Fällungsreagenz Ammoniummolybdat

531.4 mg $(PNCl_2)_3$ wurden in einen 50 ml Meßkolben eingewogen und dort in abs. Diglyme gelöst. Anschließend wurde der Meßkolben gänzlich bis zur Marke mit dem Lösungsmittel aufgefüllt. Aus der zubereiteten $(PNCl_2)_3$-haltigen Diglymelösung wurden je 5 ml in kleine Erlmeyerkölbchen einpipettiert und hier in der bereits besprochenen Weise unter Zusatz von Na_2O_2 und Wasser aufgeschlossen. Nach dem oxydativen Aufschluß wurde die wäßrige, alkalische Lösung in ein 400 ml Becherglas übergeführt, mit konz. HNO_3 angesäuert sowie mit 10 ml einer 50%igen NH_4NO_3-Lösung versetzt, wobei nicht mehr als 35 ml Lösung insgesamt vorliegen dürfen.

Verwendete Lösungen

Molybdatlösung: Nach H.LUX [18] wurden 30 g Ammoniummolybdat unter Zusatz von 2 ml konz. Ammoniak in 200 ml Wasser gelöst. Diese Lösung wurde unter kräftigem Rühren in eine kalte Mischung von 100 ml konz. HNO_3 mit 100 ml Wasser gegossen und am nächsten Tage filtriert.

Ammoniumnitratlösung: Nach H.LUX wurden 5 g Ammoniumnitrat mit 4 ml konz. HNO_3 versetzt und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Die erhaltene Lösung wurde anschließend filtriert.

1) Zwei mit 70 ml Molybdatlösung versetzte Proben wurden nach H.LUX 2 Stunden im Wasserbad auf 60-70°C erwärmt und anschließend eine Nacht stehen gelassen. Der entstandene Molybdatniederschlag wurde am nächsten Tag in einem A_1-Filtertiegel gesammelt, mit je 50 ml Ammoniumnitratlösung gewaschen und bei 160°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Auswaage	552.60 mg	570.10 mg	$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\ MoO_3$
gefunden P	17.05%	17.60%	Theorie: 26.7% Phosphor

2) Zwei Proben wurden nach G.O.MÜLLER [19] in der Siedehitze mit 70 ml Molybdatlösung versetzt und die erhaltene Lösung über Nacht stehen gelassen. Die weitere Behandlung entsprach der von 1).

Auswaage	321.7 mg	363.0 mg	$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\ MoO_3$
gefunden P	9.9%	11.2%	Theorie: 26.7% Phosphor

3) Zwei Proben wurden in der Kälte mit 70 ml Molybdatlösung versetzt und dann für 2 Stunden auf ein siedendes Wasserbad gestellt. Zur Umfällung goß man

am nächsten Tag durch ein feinporiges Filter ab. Als Waschflüssigkeit dienten je 50 ml der bereiteten Ammoniumnitratlösung. Das Auswaschen muß gründlich geschehen und der größte Teil des Niederschlages soll im Becherglas bleiben. Der im Becherglas gebliebene Niederschlag wurde nun mit 20 ml halbkonzentriertem Ammoniak behandelt und die so erhaltene Lösung durch das Filter abgegossen, um auch den darin befindlichen Niederschlag zu lösen.

Becherglas und Filter wurden nacheinander mit 3.5 ml heißem, verdünntem Ammoniak und Wasser ausgewaschen, wobei man sich überzeugte, daß das Filter nach der Benetzung mit Salpetersäure keinen gelben Molybdatniederschlag mehr enthielt. Die Lösung, die nicht mehr als 100 ml betrug, wurde annähernd unter Gebrauch von Methylrot neutralisiert und anschließend ihr Phosphorgehalt nach Vorschrift als $Mg_2P_2O_7$ bestimmt.

Auswaage	59.57 mg	57.85 mg	$Mg_2P_2O_7$
gefunden P	31.20%	30.30%	Theorie: 26.7% Phosphor

4) Zwei Proben wurden entsprechend 3) mit Molybdatlösung versetzt bzw. umgefällt. Anschließend fügte man zu den erhaltenen Lösungen 10 ml Ammoniumnitratlösung sowie 2 ml Molybdatlösung und stellte sie für 10-15 Min. in ein siedendes Wasserbad. Durch Zugabe von 20 ml konz. HNO_3 fiel jetzt wiederum der Phosphor als gelber $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\ MoO_3$-Niederschlag aus. Die weitere Behandlung des Niederschlages erfolgte nach 1).

Auswaage	823.30 mg	862.90 mg	$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\ MoO_3$
gefunden P	25.60%	26.70%	Theorie: 26.7% Phosphor

Aus den vier aufgeführten Versuche ging hervor, daß der Phosphorgehalt der zu untersuchenden Diglymelösung nach der Methode 4) bestimmt werden mußte.

Die quantitative Analyse

Die quantitative Analyse von Phosphor, Schwefel, Chlorid und Natrium in der klaren Diglymelösung lieferte folgende Werte:

Phosphor	= 0.233%	0.226%
Schwefel	= 0.223%	0.220%
Chlorid	= 0.128%	0.124%
Natrium	= 0.0841%	

Aus diesen Werten kann für Phosphor und Schwefel ein Verhältnis S : P = 1 : 1.08 und für Natrium und Chlorid ein Verhältnis Na : Cl = 1 : 1.02 aufgestellt werden.

Ergebnis: In der klaren Diglymelösung befanden sich im Mittelwert 0.229% Phosphor, 0.222% Schwefel, 0.126% Chlorid sowie 0.084% Natrium, wobei Schwefel und Phosphor wie 1 : 1.08 und Natrium und Chlorid wie 1 : 1.08 vorlagen.

Versuch 36

Zweck: Die Untersuchung des in der Diglymelösung befindlichen Niederschlages.

Durchführung: In N_2-Atmosphäre wurde der feste Rückstand mit einer Mikro-G_4-Fritte von der restlichen Diglymelösung befreit und anschließend 4mal mit je 20 ml N_2 gesättigtem abs. Diäthyläther gewaschen. Zur Entfernung des anhaftenden Äthers wurde die Substanz dann einem trockenen N_2-Strom ausgesetzt und letztlich ihre Ausbeute mit 102 mg bestimmt. Die Substanz löste sich spielend in Wasser mit neutraler Reaktion. Während Stickstoff, dieser wiederum nach Zusatz von Natronlauge als Ammoniak sowie Phosphor und Schwefel, letzterer in einer Thiosulfatreaktion, sehr schwach nachgewiesen werden konnten, bekam man einen deutlichen Chlorid- und Natriumnachweis.

Durch quantitative Bestimmungen wurden folgende Werte ermittelt:

Chlorid = 57.52% 57.68%
Schwefel = 1.52% 1.67%
Natrium = 36.70%

Natrium : Chlorid = 1 : 1.02

Ergebnis: Der innerhalb von 14 Tagen in der Diglymelösung ausgefallene Niederschlag bestand neben kleinen Verunreinigungen zu rund 95% aus Natriumchlorid.

Zusammenfassung der Ergebnisse von Versuch 32-36: Bei dem Versuch einer Umsetzung von $(PNCl_2)_3$ mit NaSH in abs. Diglyme erhielt man ein Reaktionsgemisch, das in einen diglymeunlöslichen Anteil und eine Diglymelösung getrennt werden konnte. Der diglymeunlösliche Anteil, dessen Ausbeute 2.06 g betrug, bestand aus einem Substanzgemisch, in dem Chlorid und Natrium wie 1 : 1.04 und Schwefel, Phosphor und Stickstoff wie 1 : 1.03 : 1.07 vorlagen. Die Isolierung einer reinen Substanz durch vorsichtiges Erhitzen im Ölpumpenvakuum oder durch Behandlung mit abs. Äthanol gelang nicht. Bezogen auf seinen Phosphorgehalt enthielt der diglymelösliche Anteil 23.5% des bei einer Umsetzung zu erwartenden thiolysierten Phosphornitrilchlorids sowie 72% des zu erwartenden Natriumchlorids. Die Untersuchung der Diglymelösung, aus der im Laufe von 14 Tagen ein Natriumchloridniederschlag ausfiel, bringt zum Ausdruck,

daß sich in der Lösung die gleichen Reaktionsprodukte befinden, wie im diglymeunlöslichen Bestandteil, allerdings in einem anderen prozentualen Verhältnis. Der genaue prozentuale Gehalt des thiolysierten Produktes sowie von NaCl kann nicht angegeben werden, da nur der gesamte diglymelösliche Anteil und sein mit der Zeit ausfallender Natriumchloridrückstand gewichtsmäßig bestimmt wurden, was für die Ausbeutebestimmung eine Reihe von Fehlerquellen zur Folge hat. Überschlagsweise kann jedoch gesagt werden, daß der prozentuale Anteil des thiolysierten Produktes bzw. des Kochsalzes zu den Werten, die für die Substanzen im diglymeunlöslichen Teil gefunden wurden, umgekehrt im Verhältnis stehen.

c) Reaktionsverlauf und Ergebnis

Ansatz II

Versuch 37

Zweck: Die weitere Untersuchung des diglymeunlöslichen Produktes.

Durchführung: Zu einer Aufschlämmung von 2.1 g NaSH in 100 ml N_2-gesättigtem abs. Diglyme wurde eine Lösung von 2.2 g $(PNCl_2)_3$ in 100 ml N_2-gesättigtem abs. Diglyme zugetropft. Die Anordnung und die Ausführung des Versuches zur Umsetzung der Reaktionspartner sowie die Beobachtungen im Bezug auf die Verfärbung der Diglymelösung entsprachen dem Ansatz I.

Das Reaktionsgemisch wurde zwei Wochen gerührt und für zwei weitere Wochen stehen gelassen. Anschließend trennte man die Versuchslösung mit einer N_2-gespülten G_4-Fritte bei schwachem Wasserstrahlvakuum und unter Vorschaltung einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle von ihrem weißen Niederschlag. Auch diese Diglymelösung trübte sich, noch bevor die gesamte Lösung völlig filtriert war, sehr schwach ein, während in der Falle ca. 0.3-0.4 ml flüssigen H_2S gefunden wurden, die sich nach der Erwärmung des Gefäßes auf Zimmertemperatur verflüchtigten.

Untersuchung des diglymeunlöslichen Produktes

Der erhaltene Niederschlag, der wegen der Filtration bei schwachem Wasserstrahlvakuum noch mit größeren Mengen Diglymes behaftet war, wurde zur Ausbeuteverbesserung mit N_2-gesättigtem abs. Diäthyläther in eine Soxhlethülse gespült und dann 11 Stunden unter Luftabschluß mit abs. Diäthyläther extrahiert. Anschließend brachte man den Extraktionsrückstand in ein Schlenkrohr und behandelte ihn dort solange mit trockenem N_2 bis der Geruch des Lösungsmittels ver-

schwunden war. In der erhaltenen Diäthylätherlösung wurden nach dem Abzug des Lösungsmittels, entsprechend dem Ansatz I, 0.5-1 ml Diglyme sowie in geringsten Mengen $(PNCl_2)_3$ nachgewiesen.

aa) Untersuchung des diglymeunlöslichen bzw. diäthylätherunlöslichen Produktes

Die Ausbeute der weißen Substanz betrug 2.2 g. Sie zeigte völlige Löslichkeit in Wasser sowie Unlöslichkeit in abs. Äthanol und zersetzte sich bei vorsichtigem Erhitzen in keinem bestimmten Temperaturbereich. Die quantitativen Analysen für Natrium, Chlorid, Phosphor, Schwefel und Stickstoff nach den üblichen Bestimmungsmethoden ergaben folgendes Resultat:

Stickstoff	= 4.06%	Natrium	= 27.5%
Schwefel	= 10.45%	Chlorid	= 38.8%
Phosphor	= 8.8 %		

Aus den erhaltenen Prozentzahlen, deren Summe 89.61% beträgt, wird für Schwefel, Phosphor und Stickstoff sowie für Natrium und Chlorid ein Verhältnis von P : N : S = 1 : 1.02 : 1.1 bzw. Cl : Na = 1 : 1.09 errechnet.

Zur völligen Trocknung wurde nun das diglyme- bzw. diäthylätherunlösliche Produkt für 2 Stunden einem Ölpumpenvakuum ausgesetzt und anschließend nochmals in Bezug auf die eben angeführten Elemente wie auf ihren C-H-Gehalt quantitativ untersucht. Bei diesen Bestimmungen wurden im Mittel folgende Prozentzahlen erhalten:

Stickstoff	= 4.81%	Natrium	= 28.1%	Kohlenstoff	= 2.1 %
Schwefel	= 11.9 %	Chlorid	= 39.5%	Wasserstoff	= 0.71%
Phosphor	= 11.37%				

Das aus diesen Prozentzahlen ermittelte Verhältnis ist für:
Phosphor, Schwefel und Stickstoff N : P : S = 1 : 1.07 : 1.08
Natrium und Chlorid Cl : Na = 1 : 1.1
Kohlenstoff und Wasserstoff C : H = 1 : 4.12

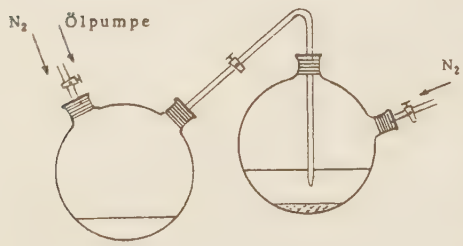
Ergebnis: In dem ätherunlöslichen Anteil der Versuchslösung erhielt man neben geringen Mengen einer C-H-haltigen Substanz ein Produkt, dessen Verhältniszahlen Cl : Na = 1 : 1.1 und N : P : S = 1 : 1.07 : 1.08 sind.

bb) Untersuchung der diglymelöslichen Produkte

Versuch 38

Zweck: Die Untersuchung der diglymelöslichen Produkte.

Durchführung: Nachdem sich der im diglymelöslichen Anteil der Versuchslösung ausgefallene Niederschlag von der überstehenden Flüssigkeit abgesetzt hatte, wurde der größte Teil der klaren Lösung unter Luftausschluß mit einer Saughebervorrichtung abgezogen. Die klare Lösung wurde nun einen Ölpumpenvakuum ausgesetzt, wobei die Lösung für kurze Zeit zu sieden begann. Anschließend destillierte man das Diglyme bei einer Wasserbadtemperatur von 35-40°C ab. Dabei mußte allerdings die Badtemperatur am Schluß der Destillation bis auf 75°C gesteigert werden. Als Destillationsrückstand erhielt man ein schmieriges, fest mit der Glaswand des Gefäßes verhaftetes Produkt, während sich in der tiefgekühlten Falle, die bei einer Destillation üblicherweise vor die Ölpumpe gesetzt wird, einige Flüssigkeitströpfchen angesammelt hatten. Sie wurden als reiner H_2S identifiziert. Das Lösungsmittel, das ja bei steigenden Temperaturen abgezogen werden mußte und zudem eine schwache Sulfid- bzw. Phosphatreaktion zeigte, wurde anschließend einer nochmaligen Destillation unterworfen, wobei es bei einer konstanten Temperatur von 27-28°C völlig, d.h. ohne Destillationsrückstand überdestillierte.



Der mit der Glaswand des Gefäßes verhaftete Destillationsrückstand, der noch intensiv nach Diglyme roch, wurde nun täglich mit jeweils 20 ml N_2-gesättigtem abs. Benzol versetzt bzw. gerührt, bis sich der zähviskose Rückstand völlig von der Gefäßwand gelöst hatte und als feiner, weißer Niederschlag im Kolben vorlag.

Die 250 ml benzolischer Waschlösung, die insgesamt verwendet wurden, zeigten nach dem Zusatz von Wasser eine neutrale Reaktion. Sie enthielten weder Schwefel noch Phosphor, Chlorid oder Stickstoff. Der Destillationsrückstand wurde zur völligen Entfernung der Waschflüssigkeit eine Stunde lang im Ölpumpenvakuum getrocknet und anschließend qualitativ und quantitativ untersucht.

Das Produkt löste sich teilweise im kalten wie heißen Wasser, wobei die wäßrige Lösung eine schwach saure Reaktion zeigte. Es enthielt Phosphor, Chlorid, Natrium, Schwefel und Stickstoff. Stickstoff wurde nach dem Zusatz von NaOH als NH_3 und Schwefel in einer Thiosulfatreaktion nachgewiesen.
Die quantitative Bestimmung: Aus den quantitativen Analysen von Chlorid, Phosphor, Stickstoff, Schwefel und Natrium - die Bestimmungen wurden mit einer Einwaage durchgeführt - erhielt man im Mittel folgendes Ergebnis:

Phosphor	= 40.25%	Natrium	= 11.7%
Schwefel	= 7.83%	Chlorid	= 16.9%
Stickstoff	= 6.7 %		

Das aus diesen Prozentzahlen ermittelte Verhältnis für Phosphor, Schwefel und Stickstoff bzw. Natrium und Chlorid ist für S : N : P = 1 : 2 : 5.3 bzw. Na : Cl = 1.07 : 1. Die Summe dieser Prozentzahlen beträgt 83.38%, während eine willkürliche Menge Destillationsrückstands einen Kohlenstoffwert von 6.33% und einen Wasserstoffwert von 2.33% ergab.
Der aus der filtrierten Diglymelösung ausgefallene Niederschlag wurde entsprechend dem Ansatz I mit einer G_4-Mikrofritte von der restlichen Diglymelösung befreit und anschließend 4mal mit je 20 ml abs. Diäthyläthers gewaschen. Zur Entfernung des anhaftenden Diäthyläthers wurde die Substanz einem trockenen N_2-Strom ausgesetzt und letztlich ihre Ausbeute mit 232 mg bestimmt. Die qualitativen Nachweisreaktionen sowie die Löslichkeitsverhältnisse entsprachen dem Ansatz I.

Die quantitative Bestimmung von Chlorid und Natrium ergab folgende Werte:

Chlorid	= 56.8%	55.9%
Natrium	= 35.8%	
Na : Cl	= 1 : 1.02	

Ergebnis: Aus dem klaren, diglymelöslichen Anteil der Versuchslösung erhielt man nach dem Abzug des Lösungsmittels ein Substanzgemisch, in dem Natrium und Chlorid wie 1.07 : 1 bzw. Schwefel, Stickstoff und Phosphor wie 1 : 2 : ~5 vorlag. Das Produkt enthielt eine C-H-haltige Verbindung, deren Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffwert ca. 9% der Gesamtsubstanz ausmacht.
Der im Laufe von 14 Tagen in der Diglymelösung ausgefallene Niederschlag bestand neben kleineren Verunreinigungen zu 92% aus NaCl.

D. Zusammenfassung

Während viele Reaktionen des trimeren Phosphornitrilchlorids bereits sehr gut bekannt sind, wie vor allem der Austausch der Halogenatome durch Hydroxylgruppen und Alkoxygruppen, weiß man merkwürdigerweise bis heute garnichts über den Einfluß thiolysierender Agenzien auf Phosphornitrilhalogenide.

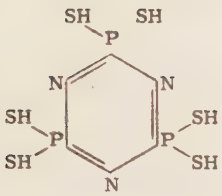
Es war der Zweck vorliegender Arbeit, Bedingungen auszuarbeiten, unter denen eine Thiolyse des trimeren Phosphornitrilchlorids möglich ist und den Ablauf dieser Thiolyse zu untersuchen.

Nachdem frühere Versuche in unserem Arbeitskreis gezeigt hatten, daß trimeres Phosphornitrilchlorid in organischen Lösungsmitteln mit Schwefelwasserstoff auch bei langer Einwirkungsdauer nicht unter Chlorwasserstoffabspaltung reagiert, wurde zunächst trimeres Phosphornitrilchlorid mit einem großen Überschuß an flüssigem Schwefelwasserstoff unter Druck zusammengebracht. Auch dabei war keine Umsetzung zu beobachten.

Zusatz von organischen Aminen führte ebenfalls nicht zum Erfolg, weil sich das Amin in bekannter Weise an den Phosphornitrilring addiert, und diese Additionsprodukte nicht mehr weiter reagieren.

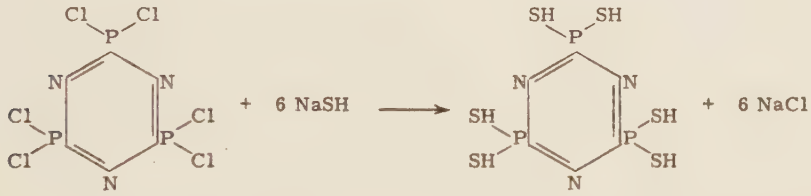
Nach diesem negativen Ergebnis sollte nun an Stelle von Schwefelwasserstoff wasserfreies Natriumhydrogensulfid auf sein Verhalten gegenüber Phosphornitrilchlorid untersucht werden. In alkoholischer Lösung (Natriumhydrogensulfid ist außer in Wasser in keinem Lösungsmittel löslich) wird das Phosphornitrilchlorid von Alkohol unter Esterbildung solvolysiert, bevor das Natriumhydrogensulfid in Reaktion treten kann.

Positive Ergebnisse lieferte schließlich die Umsetzung von trimerem Phosphornitrilchlorid, gelöst in Acetonitril mit einer Aufschlämmung von reinem Natriumhydrogensulfid in diesem Medium. Beim Einsatz stöchometrischer Mengen der Ausgangsmaterialien wandelt sich im Laufe mehrtägigen intensiven Rührens bei Zimmertemperatur der Natriumhydrogensulfid-Bodenkörper in Kochsalz um. Gleichzeitig fällt eine praktisch ebenfalls farblose Verbindung aus, die Phosphor, Stickstoff und Schwefel im Verhältnis 1 : 1 : 1 enthält. Sie löst sich gut in Wasser. Offensichtlich hat sich das wohl primär gebildete



unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff kondensiert zu der Verbindung $(PNS)_x$, die aus dem Acetonitril ausfällt. Damit ist es nach vielen vergeblichen Versuchen das erste Mal gelungen, Phosphornitrilchlorid zu thiolysieren.

In der Hoffnung, das primäre Thiolyseprodukt bzw. die daraus unter Schwefelwasserstoffabspaltung gebildete Phosphor-Stickstoff-Schwefelverbindung frei von Kochsalz zu erhalten, wurde die Umsetzung von Phosphornitrilchlorid mit Natriumhydrogensulfid in Diäthylenglykoldimethyläther durchgeführt. Auch in diesem Medium kann nur mit einer Aufschlämmung von Natriumhydrogensulfid gearbeitet werden. Im Verlaufe einiger Wochen verläuft unter intensivem Rühren die Reaktion



quantitativ, allerdings kondensiert auch hier das primäre Thiolyseprodukt wieder unter Schwefelwasserstoffabspaltung zu einem höhermolekularen Produkt der Zusammensetzung $(PNS)_x$, das neben Kochsalz aus dem Lösungsmittel ausfällt.

Nachdem es auf die oben beschriebene Weise zum ersten Mal gelungen ist, trimeres Phosphornitrilchlorid quantitativ zu thiolysieren, müssen weitere Untersuchungen die Struktur und Reaktionsweise des Thiolyseproduktes näher aufklären.

Literaturverzeichnis

1)	J. von LIEBIG und F.WÖHLER	Ann. II, 139 (1834)
2)	C.GERHARDT	Ann.chim.phys. 18, 188 (1846)
3)	A.LAURENT	Comp.rend. 31, 356 (1850)
4)	J.H.GLADSTONE und J.HOLMES	J.chem.Soc. 17, 225 (1864)
5)	H.WICHELHAUS	Ber. 8, 63 (1870)
6)	N.STOKES	Am.chem.J. 17, 275 (1895)
7)	L.F.AUDRIETH, R.STEINMAN, A.D. TOY	Chem.Rev. 32, 109 (1943)
8)	L.O.BROCKWAY und M.W.BRIGHT	J.am.Soc. 65, 1551 (1943)
9)	F.WISSEMANN	Inaugural-Dissertation, Westfälische Wilhelmsuniversität zu Münster in Westfalen (1926)
10)	H.SCHÄPERKÖTTER	Inaugural-Dissertation, Westfälische Wilhelmsuniversität zu Münster in Westfalen (1925)
11)	G.TESI und P.J.SLOTA	Proc.of the chem.Soc. 404 (1960)
12)	M.BECKE-GÖHRING	Z.f.anorg.allg.Chemie 302, 103 (1959)
13)	D.LIPKIN	U.S.Patent 2, 192, 921 (1940)
14)	SINZYNKA und DAIGAKU	J.chem.Soc.Japan, pure chem. Sect. 81, 158-61 (1960)
15)	W.TEICHERT und W.KLEMM	Z.f.anorg.allg.Chemie 86, 243 (1959)
16)	G.BRAUER	Handbuch f.präp.anorg.Chemie 325 (1960)
17)	P.WALDEN und J.BIRR	Org.solvents 435 (1955)
18)	H.LUX	Praktikum der quantitativen anorg. Analyse 63 (1949)
19)	G.O.MÜLLER	Praktikum der quantitativen Analyse 342 (1954)

Lebenslauf

Am 1.7.1934 wurde ich, Gabriele Kaess, als Tochter des Dr.Ing. Franz Kaess, Vorstand der Süddeutschen Kalkstickstoff-Werke AG., und seiner Ehefrau Antonie, geb. Osterrieder, in München geboren.

Von 1940-43 besuchte ich die Volksschule in Piesteritz, Kreis Wittenberg, und anschließend die Volksschule in Nudersdorf, Kreis Wittenberg. Im Jahre 1944 trat ich in die Katherinenoberrealschule in Wittenberg ein, wechselte 1945 in die Oberrealschule des Nordens München über und besuchte darauf 1946 für kurze Zeit die Mädchenoberrealschule in Burghausen. Im gleichen Jahr trat ich in die Oberschule des Institutes Zangberg, Kreis Mühldorf, ein und wechselte nach der 6.Klasse in die Mädchenoberrealschule Traunstein über, an der ich 1952 das Reifezeugnis erhielt.

Noch im Herbst desselben Jahres begann ich mit dem Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians Universität in München, wo ich im Juni 1956 das Diplomchemiker-Vorexamen, im Juni 1959 das Diplomchemiker-Hauptexamen ablegte. In den drei folgenden Jahren führte ich unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Max Schmidt meine Diplom- und Doktorarbeit durch.